

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ТЕХНОГЕННЫХ ВОДОЕМОВ ОТ УРАНА И РТУТИ

Ю.В. Островский¹, Г.М. Заборцев¹, И.И. Жерин², Н.Б. Егоров², Д.Ю. Островский²

¹НФ АО "ГСПИ", г. Новосибирск, ost@vniptet-nsk.ru

²Томский политехнический университет, Томск, Россия, gerinii@tpu.ru

APPLICATION OF CARBON-HUMIC PREPARATIONS FOR DETOXIFICATION OF INDUSTRIAL WASTE AND INDUSTRIAL WATERS FROM URANIUM AND MERCURY

Yu.V. Ostrovsky¹, G.M. Zabortsev¹, I.I. Zherin², N.B. Egorov², D.Yu. Ostrovsky²

¹State Specialized Project Institute, Novosibirsk, Russia

²Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Одной из сложнейших и нерешенных технических задач является ликвидация "ядерного" наследия на предприятиях ГК "Росатом". Под "ядерным" наследием принято понимать накопленные радиоактивные отходы и отработавшее ядерное топливо, остановленные установки, объекты инфраструктуры и загрязненные территории, образованные в период "гонки" вооружения между СССР и США. В данной работе рассматривался способ использования углегуминовых препаратов (УГП) для реабилитации загрязненных радиоактивными и токсичными металлами территорий. В качестве объектов исследования были выбраны модельные растворы, имитирующие по составу декантат хвостохранилища одного из заводов, входящих в состав АО "ТВЭЛ", реальный декантат хвостохранилища, твердые промышленные отходы этого предприятия. В ходе экспериментальной работы исследовался процесс сорбции урана и ртути на УГП при различных условиях. Полученные данные свидетельствуют, что УГП является перспективным природным сорбентом, который может быть использован для реабилитации загрязненных территорий.

One of the most difficult and unresolved technical problems is the elimination of the "nuclear" heritage enterprises SC "Rosatom". By "nuclear" heritage is commonly understood as the accumulated radioactive waste and spent nuclear fuel, a closed-infrastructure and contaminated areas formed during the "race" of arms between the USSR and the USA. This paper discusses ways to use coal humic preparations (CHP) for the remediation of contaminated radioactive and toxic metals territories. The objects of study were chosen model solutions that mimic the composition decantate tailing one of the plants that are part of JSC "TVEL", the real decantate tailings, industrial solid waste of the enterprise. During the experimental work investigated the uranium sorption and mercury by CHP under different conditions. The findings suggest that the CHP is a promising natural sorbent, which can be used for the rehabilitation of contaminated areas.

Введение

Предприятия, на которых было развернуто урановое и литиевое (разделение изотопов), имеют общую структуру отходов, а также задачи по их ликвидации. Связано это с тем, что жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) сбрасывали в хвостохранилища, что по мере эксплуатации приводило к накоплению радионуклидов и тяжелых металлов. Кроме этого, поскольку за основу промышленного разделения изотопов лития был принят амальгамный метод, то вместе с этим происходило загрязнение промышленной площадки металлической ртутью, обладающей высокой проникающей способностью в строительные материалы.

В настоящее время Россия, США и другие страны (в которых реализована атомная программа) приняли решение по ликвидации "ядерного" наследия. Для ликвидации хвостохранилища предложен метод: установка выпарных аппаратов для выпаривания ЖРО. Это может занять от 30 до 40 лет, что потребует больших энергозатрат. Для реабилитации территорий, загрязненных ртутью, предложено две группы методов: термический и химический. Термический метод – требует больших энергозатрат и установки для улавливания отходящих газов. Вторая группа методов – это химическая – основана на переводе токсичных соединений ртути в нерастворимые вещества [1].

В работе предлагается использовать углегуминовый препарат (УГП), как универсальный сорбент, который

может быть применим как для иммобилизации урана и ртути в декантатах хвостохранилища, так и для переработки ртутьсодержащих промышленных отходов.

Экспериментальная работа

Углегуминовые препараты содержат в своем составе гуминовые кислоты (ГК), которые представляют собой высокомолекулярные вещества, имеющие непостоянный состав, большое количество разнообразных функциональных групп, обуславливающих большой выбор химического взаимодействия с тяжелыми металлами.

ГК могут быть улучшены путем ввода дополнительных функциональных групп, которые повышают то или иное свойство кислот. Так для повышения способности ГК взаимодействовать с тяжелыми металлами необходимо увеличить количество карбоксильных групп.

Одним из реагентов, способствующих реакции фенольного карбоксилирования является добавка перкарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$) в процессе механоактивации [2, 3], в результате которого образуются водорастворимые соли гуминовых кислот.

В исследованиях использовался бурый уголь Канско-Ачинского угольного бассейна [4] и перкарбонат натрия (7,5%), которые обрабатывались в планетарной мельнице-активаторе АГО-2. При ускорении мельящих шаров 300 м/с² выход ГК составил 16%, при 1000 м/с² – 55%. По методике, изложенной в ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85) "Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот", был определен общий выход ГК.

Углекислыми препаратами обрабатывали модельные и реальные декантаты хвостохранилища (табл. 1), или (образовавшиеся в результате обработки азотнокислых рафинатов щелочными агентами выпавшие в осадок на песчаный грунт), а также ртутьсодержащие строительные отходы.

Таблица 1. Состав декантатов хвостохранилища

Контролируемые показатели	Концентрация, мг/л	Контролируемые показатели	Концентрация, мг/л
pH	7,50	NO ₃ ⁻	2089
U _{общ.}	1,50	NO ₂ ⁻	18,7
Mg ²⁺	56	CO ₃ ²⁻ / HCO ₃ ⁻	400
Ca ²⁺	350	Cl ⁻	151
K ⁺	52	F ⁻	3,40
Na ⁺	445	Минерализация	~ 4000
Li ⁺	7,80	Сухой остаток	до 3500
NH ₄ ⁺	21,9	-	-

Модельные растворы отличались от реальных повышенной концентрацией урана и ртути, которые при необходимости вносились в заданном количестве раствор в виде солей UO₂CO₃·2(NH₄)₂CO₃ и для ртути – Hg(NO₃)₂ [6–8]. Ввиду повышенной концентрации карбонат-иона в декантате хвостохранилища (табл. 1), то можно предположить, что уранил-ион находится в виде устойчивого комплекса [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻. Концентрация урана в илах до 100 мг/кг.

В модельный и реальный декантат хвостохранилища добавляли навеску с УГП, суспензию тщательно перемешивали 3 мин и оставляли на 7 суток для установления равновесия. Далее суспензию фильтровали и определяли содержания ионов тяжелых металлов в фильтрате.

Ртутьсодержащие промышленные отходы (3-го кл. опасности) (40 г) перемешивали с заданной навеской УГП, далее – добавляли 20 мл дистиллированной воды, перемешивали и выдерживали для установления равновесия в течение 5 суток.

Концентрацию ионов Hg²⁺ определяли методом титрования раствором роданида [6], ионов U – с помощью арсеназо III [6]; для высокоточных анализов использо-

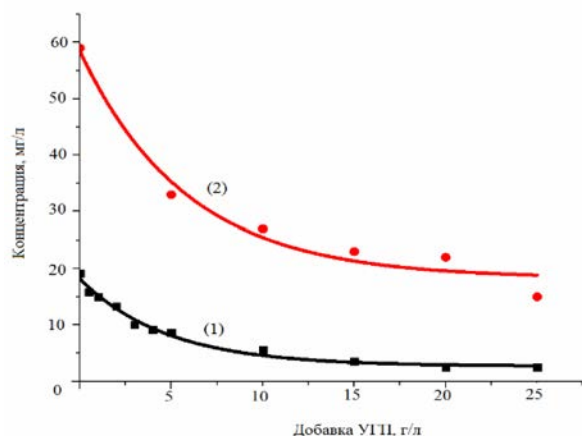


Рис. 1. Сорбция урана (1) и ртути (2) из модельных растворов на УГП

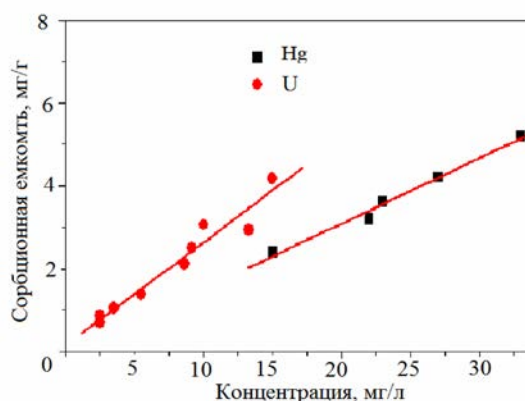


Рис. 2. Изотермы сорбции урана и ртути из модельных растворов на УГП

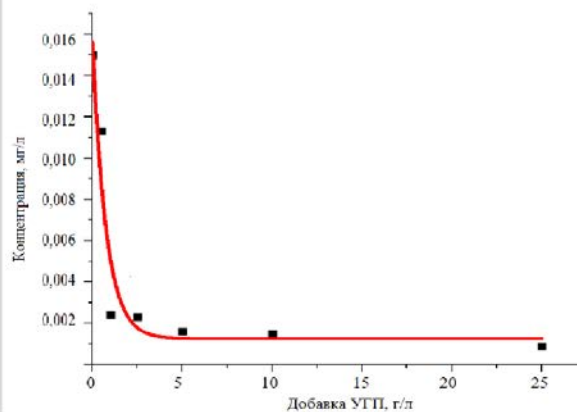
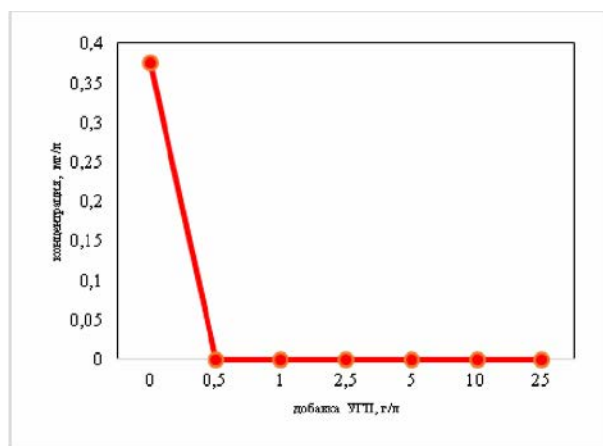


Рис. 3. Сорбция урана (а) и ртути (б) из реального раствора при добавке УГП (температура 25 °С)

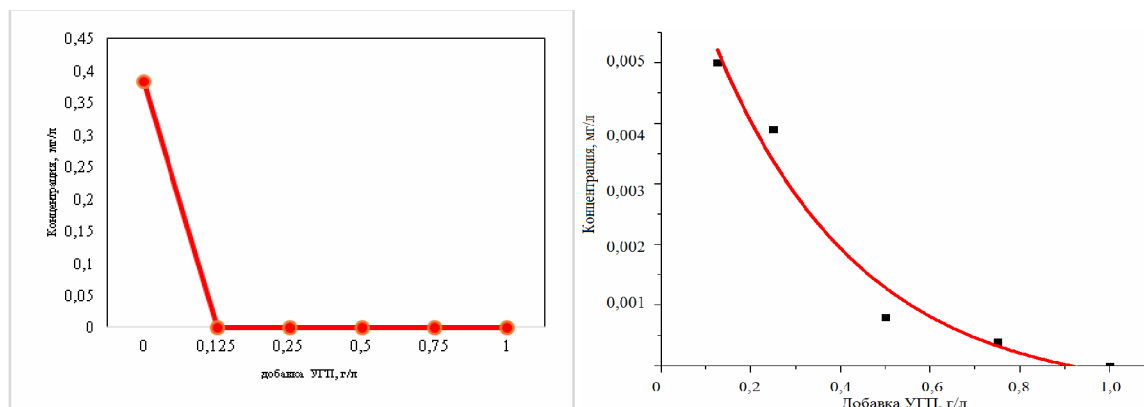


Рис. 4. Сорбция урана и ртути из реального декантата при добавке УГП с содержанием гуминовых кислот 55,0% и $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

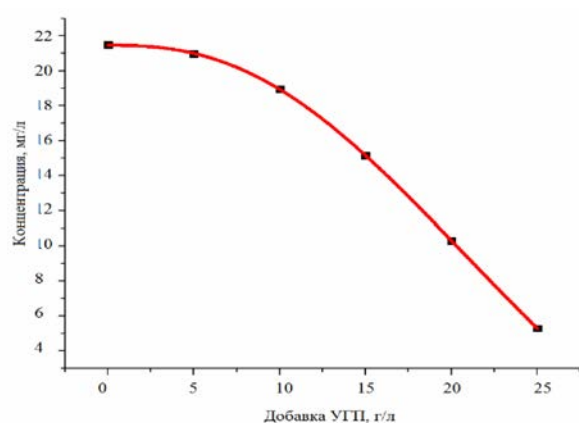


Рис. 5. Сорбция урана из реального раствора при добавке УГП ($t=6\text{ }^{\circ}\text{C}$)

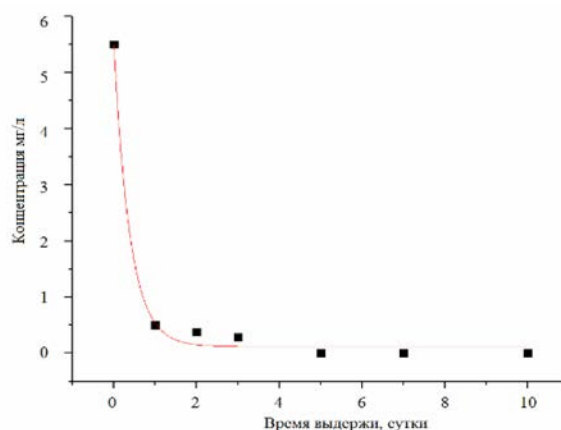


Рис. 6. Кинетика сорбции урана при добавке УГП из реального раствора

вали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Результаты сорбции в статических условиях анализировали с использованием эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Результаты и обсуждения

В модельных растворах исходные концентрации урана и ртути составляли $C_{\text{Уобщ.}} = 19,17\text{ мг/л}$ и ртути $C_{\text{Hg}} = 59,0\text{ мг/л}$. Раствор обрабатывался УГП (содержание ГК 15,8%) при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

Изотермы сорбция ртути и урана на УГП могут быть описаны уравнениями Фрейндлиха: $a_{\text{U}} = 0,13146 + 0,2505 \cdot C_{\text{U}}$ и $a_{\text{Hg}} = -0,0709 + 0,15795 \cdot C_{\text{Hg}}$.

Поскольку температура декантата в течение года изменяется, то была исследована сорбция урана на УГП при низкой температуре $t=6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Экспериментальные данные показали незначительное влияние температуры на процесс сорбции урана на УГП.

Обработка реальных декантатов

В реальных растворах исходная концентрация ртути и урана составляет $C_{\text{Уобщ.}} = 0,375\text{ мг/л}$ и $C_{\text{Hg}} = 0,015$

мг/л. Раствор обрабатывался УГП (0,5–25,0 г/л) с содержанием ГК (15,8%) и при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2 и 3), с добавкой УГП с содержанием ГК (55,0%) и $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – рисунок 4.

Экспериментальные данные по сорбции из реального декантата при температуре $t=6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавке АУТК представлены в рисунке 5.

На рисунке 6 показана кинетика процесса сорбции. Использовали УГП, содержащий 14,7% гуматов, при исходной концентрации урана в растворе $C_{\text{U}} = 5,5\text{ мг/л}$, температура $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из полученных результатов следует, что равновесие достигается в течение 5 суток.

Обработка гуматами системы ил декантаты на хвостохранилищах

Донные илы, которые находятся в постоянном взаимодействии с декантатами хвостохранилища, сорбируют на себе часть радиоактивных и тяжелых металлов. Концентрация тяжелых металлов в них может быть в 100 раз больше, чем в самих декантатах, равновесные концентрации которых определяются температурой и pH водной среды.

Для того чтобы исключить переход тяжелых метал-

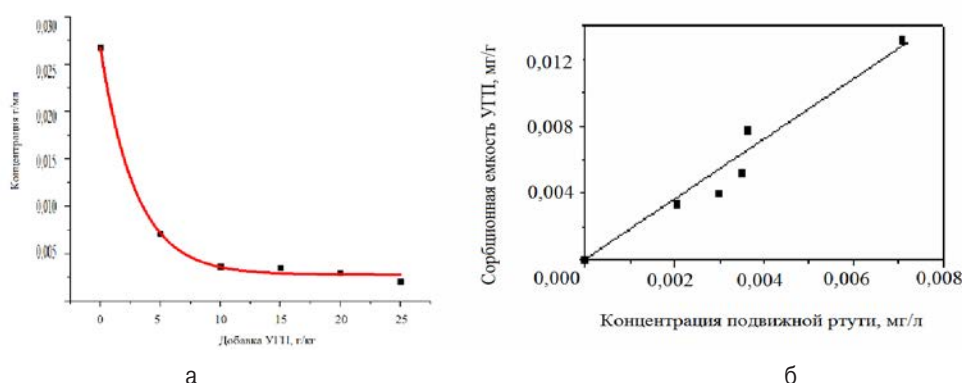


Рис. 7. Сорбция ртути (а) и изотерма сорбции ртути (б) из твердых отходов

лов из донных илов в декантат, было предложено обработать илы УГП. В систему ил-декантат (1:4), на поверхность декантата, исходная концентрация $C_{\text{Уобщ.}} = 0,375$ мг/л, добавили 1 г/л УГП (содержание ГК 15,8%). В течение 5 суток раствор стал прозрачный, концентрация урана в декантате снизилась до 0 мг/л и оставалась такой в течение 2 мес.

Удаление примесей тяжелых и радиоактивных металлов из декантата при его контакте с илом хранилища ЖРО позволяет облегчить дальнейшую переработку декантатов при выводе хвостохранилища ЖРО из эксплуатации.

Обработка ртутьсодержащих промышленных отходов

Принципиальная схема переработка твердых ртутьсодержащих отходов включает их измельчение и обработку в центробежном концентрате «ИТОМАК», где извлекается большая часть металлической ртути, но после него образуются отходы, содержащие остаточную металлическую и окисленную ртуть.

Снизить подвижность ртути в ртутьсодержащих отходах можно с помощью УГП. Сорбцию ртути из строительных отходов на УГП исследовали с использованием добавки 5,0–25,0 г/кг УГП с содержанием гуминовых кислот 56% при исходной концентрации подвижной ртути $C_{\text{Hg}} = 0,02676$ мг/л. Время выдержки $t = 5$ суток, температура процесса $t = 25$ °С (рис. 7).

При исследовании кинетики сорбции ртути из модельных промышленных отходов на УГП, содержащем 56% гуматов, при исходной концентрации урана $C_{\text{Hg}} = 0,02676$ мг/л и температуре 25 °С установлено, что равновесие достигается в течение 3–4 суток.

Выводы

Проведена обработка модельных и реальных декантатов хвостохранилища углегуминовыми препаратами с содержанием гуминовых кислот 14,7–15,8%. Рассмотрено влияние величины добавки УГП на полноту извлечения ртути и урана из реальных и модельных деканта-

тов хвостохранилища. Установлено, что гуматы достаточно эффективно сорбируют уран и ртуть из декантатов хвостохранилища. Исследована детоксикация ртути в промышленных отходах с использованием УГП.

Литература

1. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1978.
2. Везенцев А.И., Крылова Л.П. Способность почв и их гуминовых кислот связывать ионы кадмия // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2007. – Вып. 5. – С. 109–113.
3. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970.
4. Кухаренко Т.А., Екатеринина Л.И. Сравнительное исследование растворимых и нерастворимых в ацетоне фракций гуминовых кислот торфов, бурых и выветрившихся каменных углей // Химия твердого топлива. – 1968. – № 3. – С. 33–45.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.
6. Портнова А.В., Вольхин В.В. Имобилизация ионов меди гуминовой кислотой переведенной в малорастворимое состояние // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 4. – С. 71–75.
7. Тодожокова А.С., Торопчина Г.П. Комплексная переработка бурых и каменных углей Горного Алтая // Биоразнообразие и проблемы экологии Горного Алтая: прошлое, настоящее, будущее. – Горно-Алтайск, 2005. – С. 200–204.
8. Угольная база России. Т. 3. Угольные бассейны и месторождения восточной Сибири (Красноярский край; Канско-Ачинский бассейн; Республика Тыва, Узлехимский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения предбайкалья). – М.: Геоинформцентр, 2002.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – С. 773–776.