

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ РАДИОАКТИВНО И ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА

А. П. Варлаков¹, А. В. Германов¹, М. А. Маряхин¹, А. Г. Павлова¹,
М. Ю. Каленова², О. А. Ильина², А. П. Сергунин²

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», Москва

²Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 29 марта 2024 г.

В статье представлены результаты исследований грунта, имеющего загрязнение радиоактивными и химическими веществами, и его очистки, основанной на комбинации методов гидросепарации, ультразвуковой и реагентной обработки. Приведены коэффициенты очистки грунта от радионуклидов и химических загрязнителей, а также основные параметры данной технологии очистки.

Ключевые слова: загрязненный грунт, радиоактивные отходы, гамма-спектрометрия, очистка грунта, гидросепарация, ультразвуковая очистка, реагентная очистка.

При выводе из эксплуатации ядерно и радиационно опасных объектов (ЯРОО) образуются значительные объемы грунтов, имеющих радиоактивное и в некоторых случаях химическое загрязнение [1]–[3].

Реабилитация ЯРОО включает удаление радиоактивно загрязненного грунта (РЗГ) с площадки к месту захоронения радиоактивных отходов (РАО). РЗГ, имеющий уровень удельной активности радионуклидов ниже критерия отнесения к категории РАО [4], относится к категории материалов ограниченного использования, обращение с которыми, в соответствии с нормативной документацией, требует контроля и обоснования радиационной безопасности для персонала и населения.

Грунт, загрязненный химическими веществами, может быть отнесен к промышленным отходам различного класса опасности в зависимости от количества и свойств загрязнителя. При их

категорировании необходимо руководствоваться предельно допустимыми концентрациями (ПДК) химических загрязнителей в почве, определенными в СанПин 1.2.3685-21 [5].

Очистка радиоактивно и химически загрязненного грунта с целью снижения объемов образующихся РАО и промышленных отходов является актуальной задачей. Для решения данной задачи целесообразно применение метода гидросепарации с выделением его гранулометрической фракции, при очистке которой реагентной и ультразвуковой обработкой может быть снижено количество загрязненного грунта за счет достижения уровня удельной активности радионуклидов, не превышающего границ отнесения к материалам ограниченного использования [6], и показателя химического загрязнения ниже ПДК. Такая гранулометрическая фракция является целевой при разработке технологии очистки грунта.

Задачей работы являлось исследование физико-химических и радиационных характеристик грунта промышленной площадки ЯРОО и разработка алгоритма экспериментального обоснования технологической схемы его очистки, основанной на комбинации методов гидросепарации, ультразвуковой и реагентной обработки для минимизации объема РАО.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись 31 проба грунта промышленной площадки ЯРОО.

В ходе работы были определены следующие характеристики:

- радионуклидный, химический, гранулометрический составы проб грунта и его гранулометрических фракций;
- формы нахождения радионуклидов и загрязняющих веществ во фракциях.

Радионуклидный состав проб грунта определяли методом гамма- [7] и жидкостной сцинтилляционной спектрометрии [8], химический — с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а гранулометрический — методом ситового анализа по ГОСТ 27707-2007 [9].

Для выявления форм нахождения радионуклидов и загрязняющих веществ применяли последовательное выщелачивание по модифицированной схеме Тессьера [10]. Метод заключается в последовательной обработке образцов растворами различных реагентов, позволяющей извлекать из твердой фазы соединения химических элементов различной степени мобильности. При этом выделяли следующие формы элементов загрязнителей в грунте: обменную, карбонатную, оксидную, органическую, прочносвязанную.

По результатам исследования радионуклидного и химического составов грунта выбраны три характерные пробы (1, 2 и 3), содержащие радионуклиды выше уровня неограниченного использования материалов и химические загрязнители выше уровня ПДК.

Эксперименты по выбору технологической схемы очистки грунта промышленной площадки ЯРОО проведены с использованием этих проб.

Обработку грунта в процессе испытаний на лабораторном оборудовании осуществляли в следующей последовательности:

- дезинтеграция в водной среде при перемешивании;
- сепарация на сите для выделения фракций более 3,0 мм;

- гидросепарация на лабораторном спиральном классификаторе для разделения фракций в диапазоне 3,0—0,05 мм и менее 0,05 мм.

Дезинтеграцию грунта проводили при перемешивании в водной среде с массовым соотношением «грунт: вода» равном не более 1 : 1, после чего образовавшуюся пульпу направляли на сепарацию.

Выделенные при этом фракции грунта промывали водой, объем которой составлял не более 20 % от количества пульпы. Фракции сушили при температуре 105 °С, затем определяли их радионуклидный и химический составы.

По результатам анализа фракций на содержание загрязнителей и их доли в общей массе грунта определяли целевую фракцию, которая потенциально может быть очищена до уровня, соответствующего неограниченному применению. В ходе проведенных исследований, методики и последовательность которых приведены далее, было установлено, что целевой является фракция грунта с размером частиц 0,05—3,0 мм.

С целью определения реагентов для ее химической обработки проведено изучение форм нахождения в ней загрязняющих элементов. По результатам выбраны растворы карбоната натрия с концентрацией 10 г/л и серной кислоты — 25 г/л.

Далее обработку целевой фракции 0,05—3,0 мм проводили по следующим схемам:

- ультразвуковая (УЗ) в воде;
- реагентная в растворе карбоната натрия;
- УЗ в растворе карбоната натрия;
- реагентная в растворе серной кислоты;
- УЗ в растворе серной кислоты;
- УЗ последовательно в растворах карбоната натрия и серной кислоты.

Для УЗ-обработки грунта применялась ультразвуковая ванна марки VBS-DS, заполненная водой или соответствующим раствором в массовом соотношении «твердое : жидкость» равном 1 : 2, при частоте ультразвука 40 кГц и удельной мощности излучения в объеме ванны 110 Вт/дм³ с перемешиванием раствора.

Время, необходимое для полного разрушения агрегированных частиц, определяли экспериментально. Для этого каждые 20 минут работы УЗ ванны из емкости извлекали пробу, отделяли на сите фракцию менее 0,05 мм. Время УЗ-обработки считали достаточным, если ее накопление не превышало 0,1 % по массе.

После этого каждую порцию фильтровали и промывали на сите с ячейками 0,05 мм водой в количестве 20 % по массе, затем сушили до постоянной массы при температуре 105 °С и определяли содержание в них радионуклидов и химических загрязнителей.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 представлены радионуклидный и химический составы проб исходного грунта, целевой фракции и коэффициент изменения концентрации загрязнителя в ней (отношение активности радионуклидов и количества химических загрязнителей в исходном грунте и в целевой фракции), далее по тексту — коэффициент ЦФ.

Как видно из табл. 1, в пробе 1 суммарная удельная активность трансурановых радионуклидов (Am, Pu) равна 190 Бк/кг, что, в соответствии с [6], относит грунт к категории материалов ограниченного использования.

В грунте пробы 3 концентрация U составляет 22 мг/кг. Содержание урана как загрязнителя в почве не регламентировано [5], но для его количества в воде поверхностных водоемов установлен норматив — не более 0,015 мг/дм³. Концентрация U может являться ограничивающим фактором при обращении с данным грунтом, поэтому при исследованиях рассматривали эффективность очистки от него проб.

Расчет для всех проб исходного грунта с естественным радионуклидным составом по формуле:

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1,3 \cdot A_{Th} + 0,09 \cdot A_K < 370 \text{ Бк/кг,}$$

согласно [6], показывает, что $A_{эф}$ для них соответствует данному условию, при выполнении

Таблица 1. Радионуклидный состав исходного грунта, целевой фракции и коэффициент ЦФ в ней после гидросепарации

Загрязнитель	Удельная активность радионуклидов в пробах, Бк/кг								
	Проба 1			Проба 2			Проба 3		
	исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ	исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ	исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ
²³⁴ Th	145 ± 23	99 ± 18	1,5	180 ± 50	–*	–	590 ± 50	220 ± 28	2,7
²³² Th	30 ± 4	10,5 ± 1,3	2,9	38 ± 7	–	–	29 ± 4	–	–
²²⁶ Ra	22 ± 4	15,9 ± 2,5	1,4	31 ± 3	–	–	127 ± 9	53 ± 4	2,4
⁴⁰ K	530 ± 60	290 ± 30	1,8	440 ± 50	–	–	380 ± 40	280 ± 30	1,4
²⁴¹ Am	120 ± 40	< 21	> 6	–	–	–	–	–	–
²⁴¹ Pu	40 ± 16	–	–	–	–	–	–	–	–
²³⁸⁺²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	30 ± 10	–	–	–	–	–	–	–	–
²³⁵ U	3,0 ± 0,9	3,9 ± 0,8	0,8	3,6 ± 1,0	–	–	19,0 ± 2,3	11,0 ± 2	1,7

*Не определяли, так как содержание природных радионуклидов сходно с пробой 1, техногенных радионуклидов нет.

Таблица 2. Химический состав загрязнителей исходного грунта, целевой фракции и коэффициент ЦФ в ней после гидросепарации

Загрязнитель	ПДК [5], мг/кг	Содержание загрязнителя в пробах, мг/кг								
		Проба 1			Проба 2			Проба 3		
		исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ	исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ	исходный грунт	целевая фракция	коэффициент ЦФ
Co	5*	6,70	3,98	1,7	6,80	4,51	1,5	4,50	5,04	0,9
Ni	80,0	28,0	12,10	2,3	69,5	49,44	1,4	14,4	12,60	1,1
Cu	132,0	20,0	21,87	0,9***	236	192	1,2	10,1	9,48	1,1
Zn	220,0	55,0	29,63	1,9	254	357,7	0,7	29,9	14,85	2,0
As	10,0	11,0	1,86	6,0	4,74	4,14	1,1	15,1	5,9	2,6
Pb	130,0	22,0	13,97	1,6	32,6	41,43	0,8	7,75	7,38	1,1
Cr	6*	42,0	32,57	1,3	60,0	49,76	1,2	40,0	27,42	1,5
Mn	1500	260	218,80	1,2	344	346,46	1	83,0	74,96	1,1
U	0,015**	4,53	3,05	1,5	3,90	2,50	1,6	22,0	12,98	1,7

* Установлена для подвижных форм загрязнителя.

** Установлена для воды поверхностных водоемов и питьевой воды, мг/дм³.

*** Коэффициент ЦФ меньше единицы означает, что концентрация загрязнителя в целевой фракции больше.

которого нет ограничений при обращении с грунтом по радиационному фактору.

Как видно из табл. 2, содержание химических загрязнителей в грунтах превышает ПДК по следующим показателям: As в пробе 3 — в 1,5 раза и в пробе 1 — в 1,1 раз, Cu и Zn в пробе 2 — в 1,8 и 1,2 раза соответственно.

В соответствии с «Критериями отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» [11] и методическим пособием по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды» [12] грунт всех проб по химическому загрязнению отнесли к отходам IV класса опасности.

Все исследованные пробы имеют сходный гранулометрический состав и содержание загрязняющих элементов во фракциях. В качестве примера на рис. 1 представлено количественное распределение гранулометрических фракций и концентрация загрязняющих химических элементов по фракциям в пробе 1. В табл. 3 представлен радионуклидный состав фракций проб грунта.

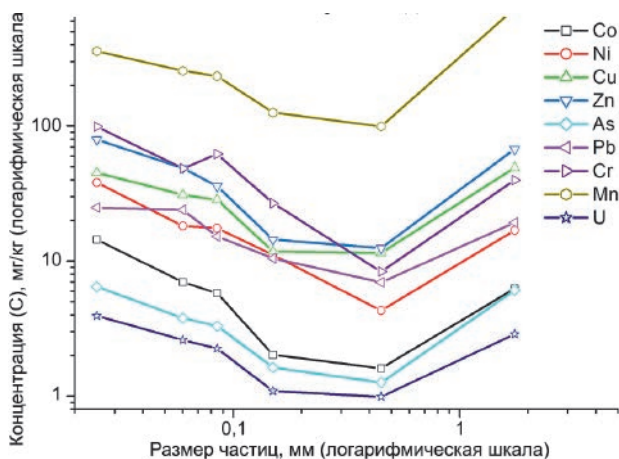
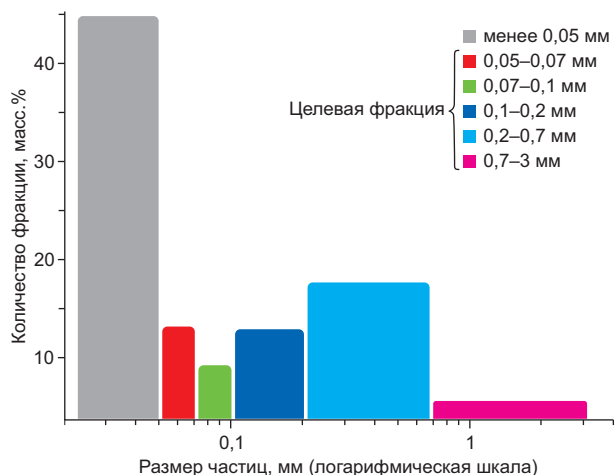


Рис. 1. Распределение гранулометрических фракций (вверху) и концентрация загрязняющих элементов во фракциях пробы 1 (внизу)

Таблица 3. Радионуклидный состав фракций грунта

Номер пробы	Размер частиц, мм	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг				
		²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K	²³⁵ U	²⁴¹ Am
1	0,05–3	36 ± 16	22 ± 3	540 ± 60	< 3	< 21
	< 0,05	50 ± 5	34 ± 4	490 ± 60	7,3 ± 2,9	190 ± 5
3	0,05–3	25 ± 4	53 ± 4	280 ± 30	11 ± 4	–
	< 0,05	35 ± 8	260 ± 20	570 ± 80	56 ± 13	–

Для всех проб количество фракции менее 0,05 мм находится в диапазоне 34–47% мас., 0,05–3,0 мм — 53–66% по массе. Фракция менее 0,05 мм имела большую концентрацию загрязняющих химических элементов.

Распределение радионуклидов во фракциях совпадает с характером распределения загрязняющих химических элементов. Основное количество активности находится во фракции менее 0,05 мм (табл. 3), которая для проб грунта 1 и 3, кроме естественных радионуклидов ²³²Th, ²²⁶Ra и ⁴⁰K, содержит техногенные: ²⁴¹Am (190 Бк/кг) — в пробе 1 и ²³⁵U (56 Бк/кг) — в 3. Тем не менее в качестве целевой была выбрана фракция с размером частиц 0,05–3,0 мм, содержащая менее 30% загрязнителей по отношению к грунту, но имеющая значимую долю к его общей массе.

Это обусловлено тем, что фракция менее 0,05 мм, как правило, состоит из глинистых и илистых минералов и плохо поддается очистке методами химической и УЗ-обработки [13]–[19]. Напротив, при обработке фракции с размером частиц 0,05–3,0 мм, содержащей меньшее количество загрязнителей, можно достичь относительно высокой очистки, что подтверждается данными форм их нахождения во фракциях менее 0,05 и 0,05–3,0 мм. Так, на рис. 2 приведена диаграмма распределения форм нахождения As в этих фракциях пробы 3.

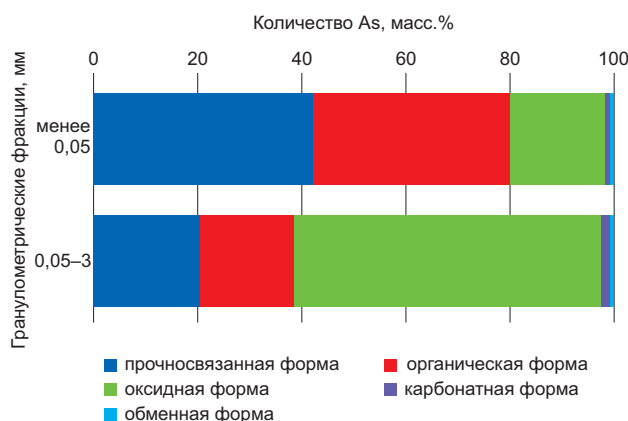


Рис. 2. Распределение форм нахождения As во фракциях грунта пробы 3

На рис. 2 видно, что As, находящийся в формах, доступных для извлечения из минеральной фазы при химической обработке, присутствует во фракции 0,05–3,0 мм в количестве 80%, тогда как во фракции менее 0,05 мм его около 58%. Загрязнители в обменной форме могут быть извлечены водными растворами электролитов, в карбонатной и оксидной — растворами кислот, в органической — окислителями.

Фракция менее 0,05 мм пробы 3 содержала повышенную концентрацию As (44 мг/кг). В случае реагентной очистки фракции менее 0,05 мм его содержание в ней снизится не более чем на 20% за счет извлечения загрязнений в обменной, карбонатной и оксидной формах и будет превышать ПДК в почве (10 мг/кг). Напротив, фракция 0,05–3,0 мм пробы 3 содержит низкую концентрацию As (6 мг/кг). В результате реагентной очистки она может быть снижена в 2 раза за счет извлечения его обменной, карбонатной и оксидной форм, поэтому фракция 0,05–3,0 мм была выбрана в качестве целевой, при обработке которой может быть достигнуто требуемое снижение содержания в ней радионуклидов и химических загрязнителей для освобождения этой части грунта от регулирующего контроля, тем самым уменьшая объем РАО.

Аналогичный расчет применяется и для других загрязняющих элементов, распределение которых по формам нахождения показано на рис. 3.

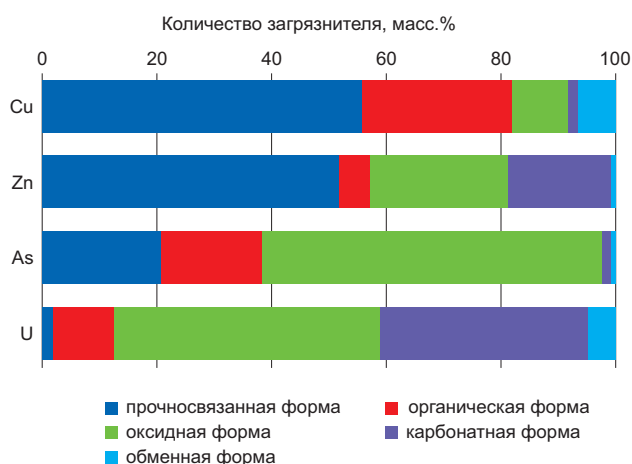


Рис. 3. Распределение химических загрязнителей по формам нахождения в целевой фракции грунта пробы 3

Как видно из диаграммы, Cu и Zn преимущественно находятся в органической и прочносвязанной формах, As (62%) и U (88%) — в обменной, карбонатной и оксидной. Таким образом, при реагентной очистке в растворах электролитов и кислот следует ожидать низкую эффективность

извлечения Cu и Zn из целевой фракции пробы 3. Напротив, концентрация As может быть снижена более чем в 2 раза, а U — более чем в 8 раз за счет извлечения обменной, карбонатной и оксидной форм. Аналогичные результаты получены и для других химических загрязнителей, представленных в табл. 2.

Для последующих исследований реагентной обработки целевой фракции в качестве раствора электролита выбран карбонат натрия, а в качестве раствора кислоты — серная кислота. Выбор обусловлен, в частности, тем, что уран способен образовывать растворимые карбонатные и сульфатные комплексы [16], [17].

Результаты выделения целевой фракции грунта гидросепарацией

В результате гидросепарации из проб грунта 1, 2 и 3 выделена целевая фракция 0,05–3,0 мм в количестве 54%, 52%, 65% по массе соответственно, а коэффициенты сокращения массы загрязненного грунта для каждой из них равны 2,2, 2,1 и 2,9. Практически для всех загрязнителей коэффициент ЦФ в среднем составляет 1,5–2 (табл. 1 и 2).

Для пробы 1 по ^{241}Am он равен более 6. Таким образом, в целевой фракции 0,05–3,0 мм достигнута удельная активность ^{241}Am ниже уровня отнесения к материалам ограниченного использования [6].

Коэффициент ЦФ пробы 3 по ^{235}U составил 1,7 при конечной концентрации U 13 мг/кг.

После гидросепарации превышение ПДК в пробе 2 осталось для Cu и Zn — в 1,5 и 1,6 раза соответственно.

Результаты очистки целевой фракции грунта УЗ и реагентной обработкой

Результаты УЗ-обработки целевой фракции в воде и растворах реагентов представлены в табл. 4.

Практически для всех загрязнителей коэффициент очистки (отношение содержания загрязнителя в целевой фракции до и после обработки) в среднем составляет 2–4. УЗ- и реагентная обработка целевой фракции в растворах карбоната натрия (10 г/л) и серной кислоты (25 г/л) повышает коэффициент очистки на 5–10% по сравнению с УЗ-обработкой в воде, последовательное проведение которой в этих растворах дополнительно увеличивает коэффициент очистки на 10–15%. Таким образом, применение УЗ-обработки в растворах реагентов имеет наибольшую эффективность очистки целевой фракции грунта. Практически для всех

Таблица 4. Химический состав целевой фракции 0,05–3,0 мм проб грунта 1, 2 и 3 до и после дополнительной обработки

Обработка	Концентрация химических загрязнителей в целевой фракции проб грунта, мг/кг / Коэффициент очистки целевой фракции после обработки											
	Проба 1				Проба 2				Проба 3			
	U	As	Cu	Zn	U	As	Cu	Zn	U	As	Cu	Zn
Гидросепарация	3,05	1,86	21,9	29,6	2,50	4,1	192	358	12,98	5,90	9,48	14,9
УЗ обработка в воде	0,7/ 4,4	0,90/ 2,1	8,5/ 2,6	9,27/ 3,2	1,44/ 1,7	1,8/ 2,3	86,7/ 2,2	238/ 1,5	4,1/ 3,2	4,43/ 1,3	3,3/ 2,9	9,18/ 1,6
	6,6*	12,6*	2,3*	6,1*	2,7*	2,5*	2,6*	1,1*	5,4*	3,4*	3,2*	3,2*
Реагентная обработка в карбонатном растворе (10 г/л)	0,66/ 4,6	0,88/ 2,1	7,7/ 2,8	8,18/ 3,6	1,35/ 1,9	1,7/ 2,4	77,8/ 2,5	216/ 1,7	3,81/ 3,4	4,08/ 1,4	2,89/ 3,3	8,45/ 1,8
УЗ обработка в карбонатном растворе (10 г/л)	0,63/ 4,8	0,78/ 2,4	7,5/ 2,9	8,08/ 3,7	1,29/ 1,9	1,6/ 2,6	74,1/ 2,6	205/ 1,7	3,82/ 3,4	3,78/ 1,6	2,74/ 3,5	7,98/ 1,9
Реагентная обработка в растворе серной кислоты (25 г/л)	0,74/ 4,1	0,95/ 2,0	8,76/ 2,5	9,48/ 3,1	1,5/ 1,7	1,9/ 2,2	89,4/ 2,1	245/ 1,5	4,3/ 3,0	4,67/ 1,3	3,38/ 2,8	9,67/ 1,5
УЗ обработка в растворе серной кислоты (25 г/л)	0,65/ 4,7	0,84/ 2,2	7,7/ 2,8	8,18/ 3,6	1,34/ 1,9	1,6/ 2,6	76,5/ 2,5	214/ 1,7	3,78/ 3,4	3,97/ 1,5	2,89/ 3,3	8,39/ 1,8
УЗ обработка последовательно в карбонатном растворе (10 г/л) и растворе серной кислоты (25 г/л)	0,66/ 4,6	0,87/ 2,1	7,76/ 2,8	8,13/ 3,6	1,36/ 1,8	1,7/ 2,4	79,1/ 2,4	217/ 1,6	3,85/ 3,4	4,2/ 1,4	2,89/ 3,3	8,51/ 1,8
	6,9*	12,6*	2,5*	6,8*	2,9*	2,6*	2,9*	1,1*	5,8*	3,6*	3,6*	3,6*

* Коэффициент снижения содержания загрязнений в целевой фракции после гидросепарации и соответствующего вида обработки.

загрязнителей коэффициент очистки в среднем составляет 3–6.

УЗ-обработка в растворах реагентов сокращает концентрацию Cu и Zn ниже ПДК в пробе 2. Из целевой фракции пробы 3 извлечено более 70% U. Оставшийся уран находится в труднодоступных формах.

На основании данных исследований, с учетом различий в распределении по формам нахождения радиоактивных и химических загрязнителей целесообразно использовать комплексную технологию очистки грунта на основе выделения целевой фракции методом гидросепарации с последующей УЗ-обработкой в растворах карбоната натрия и серной кислоты.

Технологическая схема очистки грунта промышленной площадки ЯРОО

В схеме комплексной технологии очистки грунта на основе выделения целевой фракции методом гидросепарации и последующей УЗ-обработки в растворах карбоната натрия и серной кислоты необходимо предусмотреть следующие этапы:

- загрузка грунта (расчет материального баланса проведен на 1 т грунта), отделение фракции гравия более 50 мм на решетке загрузочного устройства;
- дезинтеграция и промывка исходного грунта оборотной водой в скруббер-бутаре;

- отделение фракции гравия 3–50 мм (0,01–0,05 т), его реагентная очистка в растворе карбоната натрия при одновременной УЗ-обработке, промывка водой — 0,1 м³, приготовление раствора реагента на основе вод промывки, удаление отработанного раствора на нейтрализацию;
- отделение фракции менее 0,05 мм, выделение фракции 0,05–3,0 мм (0,4–0,8 т) в классификаторе, промывка оборотной водой и обезвоживание;
- последовательная реагентная обработка фракции 0,05–3,0 мм в растворах карбоната натрия и серной кислоты при одновременной УЗ-обработке, промывка водой;
- реагентная обработка фракции 0,05–3,0 мм (0,4–0,8 т) в растворе карбоната натрия (10 г/л) при одновременной УЗ-обработке, промывка фракции водой (0,2 м³), приготовление раствора карбоната натрия на основе вод промывки, удаление отработанного раствора на нейтрализацию (0,2 м³);
- реагентная обработка фракции 0,05–3,0 мм (0,4–0,8 т) в растворе серной кислоты (25 г/л) при одновременной УЗ-обработке, промывка фракции чистой водой (0,2 м³), приготовление раствора серной кислоты на основе вод промывки, удаление отработанного раствора на нейтрализацию (0,2 м³);
- обработка пульпы фракции менее 0,05 мм (0,2–0,5 т) флокулянт (3–5 г на 1 кг осадка), сгущение пульпы отстаиванием и обезвоживание

фракции грунта менее 0,05 мм (0,2–0,5 т) на фильтр-прессе;

- отделение растительных остатков на всех этапах обработки;
- взаимная нейтрализация отработанных растворов (0,3–0,5 м³ на 1 т грунта) карбоната натрия и серной кислоты;
- очистка осветленных растворов известкованием, использование очищенной воды в качестве оборотной.

На стадии дезинтеграции и гидросепарации используется оборотная вода, выход которой по мере ее загрязнения составляет не более 1 м³ на 1 т переработанного грунта.

Продуктами очистки являются фракции 0,05–3,0 мм и 3–50 мм в количестве 0,5–0,8 т на

1 т переработанного грунта. Фракция крупнее 50 мм обмывается водой и передается для контроля загрязнения.

В результате образуется обезвоженный осадок фракции менее 0,05 мм в количестве 0,2–0,5 т на 1 т переработанного грунта, который содержит основное количество загрязнителей и является отходами, требующими специального обращения с ними.

Сокращение объема загрязненного грунта тем выше, чем ниже содержание фракции менее 0,05 мм в перерабатываемых грунтах и, соответственно, количество отходов после его очистки.

Принципиальная схема очистки грунта промышленной площадки ЯРОО приведена на рис. 4.

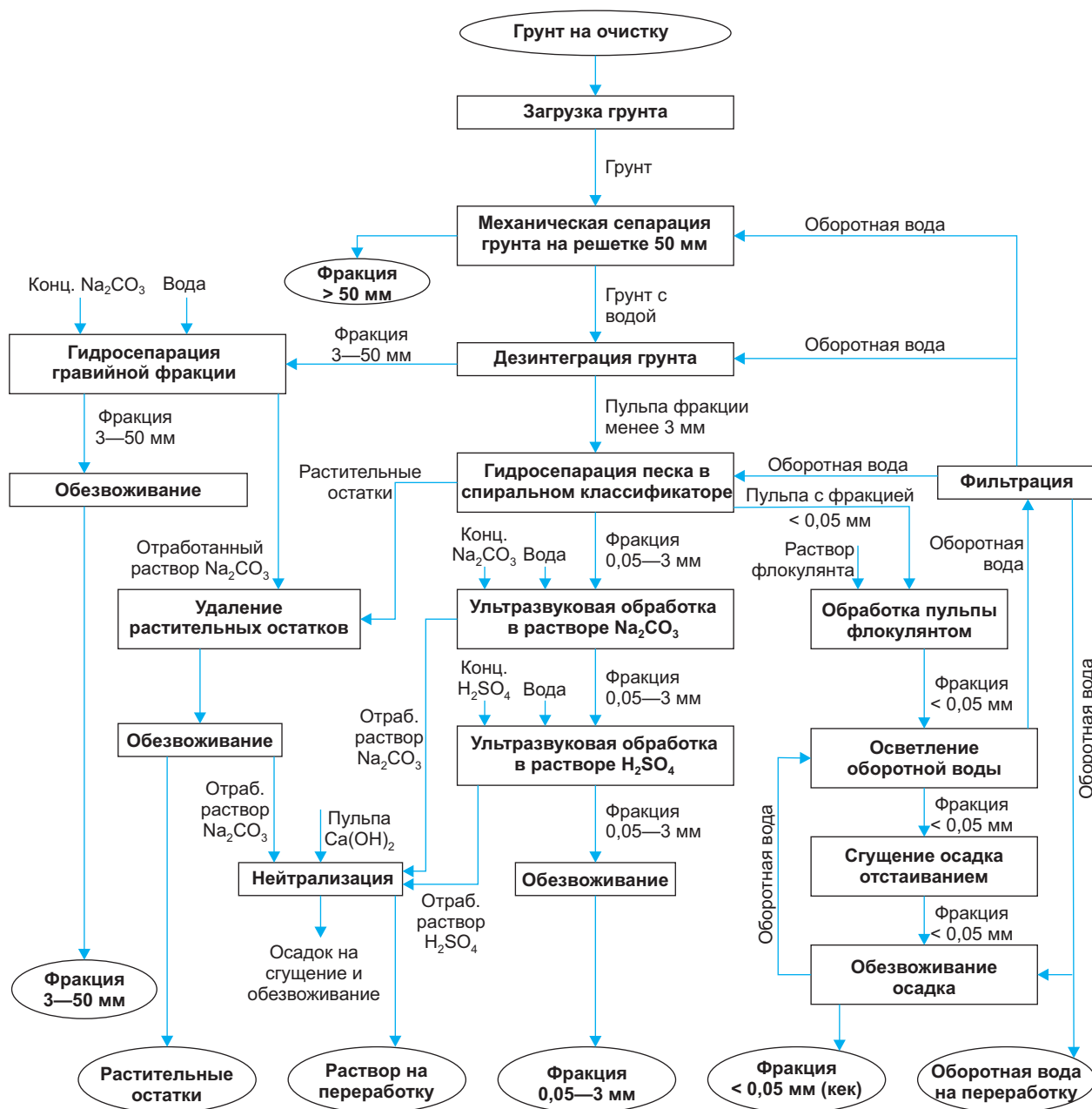


Рис. 4. Принципиальная схема очистки грунта промышленной площадки ЯРОО

Заключение

Для исследований характеристик грунта промышленной площадки ЯРОО и испытания алгоритма экспериментального обоснования технологической схемы очистки, основанной на комбинации методов гидросепарации, ультразвуковой и реагентной обработки, были выбраны характерные пробы, загрязненные радионуклидами Am, Pu и U, являющиеся материалами ограниченного использования и имеющие превышение ПДК по химическим загрязнителям As, Cu, Zn.

Гранулометрический состав грунта проб характеризовался количеством фракции менее 0,05 мм в диапазоне 34–47% мас., а также 0,05–3,0 мм — в интервале 53–66% по массе. Установлено, что распределение радиоактивных и химических загрязнителей по ним неравномерно. Фракция менее 0,05 мм содержала более 60% загрязняющих элементов по отношению к общему содержанию в грунте и имела большую концентрацию загрязнителей, чем фракция 0,05–3,0 мм.

Она является целевой и выделяется из грунта методом гидросепарации после его дезинтеграции в воде и механической сепарации на ситах. Коэффициент сокращения массы загрязненного грунта для проб 1, 2 и 3 составил 2,2, 2,1 и 2,9 соответственно. Коэффициенты снижения содержания загрязнителей грунта в целевой фракции по ^{241}Am — более 6, U — 1,5–1,7, As — 1,1–6,0, Cu — 1–1,2, Zn — 1–2. По удельной активности ^{241}Am целевая фракция может быть выведена из-под радиационного контроля. После гидросепарации в целевых фракциях проб грунта сохраняется концентрация U до 13 мг/кг, есть превышение ПДК по Cu (в 1,5 раза) и по Zn (в 1,6 раза).

Установлено распределение форм нахождения загрязнителей в целевой фракции. В обменной форме (до 10%) они могут быть извлечены водными растворами электролитов, в карбонатной и оксидной формах (15–60%) — растворами кислот, в органической форме (15–25%) — окислителями.

В качестве раствора электролита был выбран карбонат натрия (10 г/л), в качестве раствора кислоты — серная кислота (25 г/л).

В результате УЗ-обработки целевой фракции в растворах реагентов достигнуты значения концентрации загрязнителей ниже ПДК. Наибольшие коэффициенты очистки при этом получены в растворах карбоната натрия (10 г/л) и серной кислоты (25 г/л): по U — 1,9–4,8, As — 1,4–2,4, Cu — 2,5–3,3, Zn — 1,7–3,6 (диапазон изменения для различных проб).

Экспериментально показано, что после гидросепарации и УЗ-обработки целевой фракции в растворах реагентов достигнуты следующие коэффициенты снижения содержания загрязнителей: по U — 2,9–6,9, As — 2,6–12,6, Cu — 2,5–3,7, Zn — 1,1–6,8. Необходимо отметить, что они характерны только для этого грунта и могут существенно меняться для других участков.

Предложена комплексная технология очистки грунта промышленной площадки ЯРОО на основе выделения целевой фракции методом гидросепарации с последующей УЗ-обработкой в растворах карбоната натрия и серной кислоты.

Сокращение объема химически и радиоактивно загрязненного грунта, аналогичного составу исследованных проб, составит 2,3 раза за счет очистки фракции грунта 0,05–3,0 мм до уровня содержания загрязнителей ниже ПДК и вывода ее в категорию неограниченного использования по содержанию радионуклидов.

Таким образом, испытан алгоритм экспериментального обоснования технологической схемы очистки грунта, заключающийся в следующем:

- исследование радионуклидного, химического и гранулометрического составов проб грунта;
- изучение форм нахождения загрязнителей;
- определение целевой фракции, которая характеризуется наименьшим количеством загрязнителей и значимой долей к общей массе грунта;
- выбор и опытное подтверждение необходимости последующей обработки целевой фракции для достижения нормативов содержания загрязнителей;
- определение технологических параметров схемы очистки грунта.

Следующим этапом разработки технологии очистки загрязненного грунта является проверка выбранной принципиальной схемы в рамках стендовых и опытно-промышленных испытаний, где будут уточнены технологические параметры, в том числе материальный баланс сред на каждой стадии обработки, коэффициенты очистки и сокращения объема загрязненного грунта. Результаты испытаний позволят обеспечить разработку исходных данных для создания полномасштабной установки очистки грунта промышленной площадки ЯРОО.

Литература

1. Проблемы ядерного наследия и пути их решения. / Под общ. ред. Е. В. Евстратова, А. М. Агапова, Н. П. Лаверова, Л. А. Большова, И. И. Линге. Т. 1. — М. : «Энергопроаналитика», 2010. 376 с.

2. Степеннов Д. Б., Стрижакова Е. Р., Васильева Г. К. Проблемы рекультивации земель, загрязненных радионуклидами и другими техногенными загрязнителями, в пунктах временного хранения ОЯТ и РАО / Сб. трудов XI международного экологического симпозиума «Урал атомный, Урал промышленный», Екатеринбург, 07–11 февраля 2005 г. — Екатеринбург, Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук, 2006. С. 301–302.
3. Варлаков А. П., Германов А. В., Маряхин М. А., Варлакова Г. А. Технология дезактивации радиоактивно загрязненного грунта // Аналитика. 2018. Т. 8. № 1 (38). С. 46–50. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.38.1.46.50.
4. Постановление Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 года № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов».
5. СанПин 1.2.3685-21. Гигиенические нормы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. — М. : Минздрав России, 2021. 469 с.
6. СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010). — М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии, 2010. 83 с.
7. ОИ 001.872-2019. Типовая методика измерений. Подготовка счетных образцов и измерение удельной активности гамма-излучающих радионуклидов методом гамма-спектрометрии в пробах отходов. — Москва, 2019. 62 с.
8. Типовая методика измерений «Измерение активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов в водных и твердых пробах, отобранных из природных и технологических систем, с использованием радиометра альфа- и бета-излучения спектрометрического Tri-Carb». — Москва. 59 с.
9. ГОСТ 27707-2007. Огнеупоры неформованные. Методы определения зернового состава. — М. : Стандартинформ, 2007. 5 с.
10. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry. 1979. Vol. 51. No. 7. Pp. 844–851. DOI: 10.1021/ac50043a017.
11. Критерии отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду. Утв. приказом Минприроды России от 04.12.2014 № 536.
12. Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды». — М. : ФГУ «ЦЭКА», 2003. 38 с.
13. Дмитриев С. А., Баринов А. С., Купцов В. М. Реагентная дезактивация мелкодисперсной фракции грунтов // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 6. С. 565–567.
14. Варлаков А. П., Германов А. В., Маряхин М. А. и др. Дезактивация грунта, загрязненного ураном, с использованием метода гидросепарации с последующей реагентной обработкой фракций // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 85–90. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-85-90.
15. Маряхин М. А., Варлакова Г. А., Германов А. В. и др. Стадия реагентной обработки в технологии очистки радиоактивно загрязненного грунта АО «АЭХК» от урана // Вопросы радиационной безопасности. 2020. № 1 (97). С. 14–20.
16. Radu D. A., Isopescu R., Panturu E. et al. Optimization of uranium soil decontamination in alkaline washing using mechanical stirring and ultrasound field // Environmental Science and Pollution Research. 2020. No. 27. Pp. 5941–5950. DOI: 10.1007/s11356-019-07063-0.
17. Radu D. A., Woinaroschy A., Panturu E., Isopescu R. Experimental Design and Process Optimization for Uranium Polluted Soils Decontamination by Acid Washing // Water, Air, & Soil Pollution. 2015. Vol. 226. P. 127. DOI: 10.1007/s11270-015-2351-4.
18. Соболев А. И., Самойлов А. А. Опыт обращения с радиоактивно загрязненным грунтом при выводе из эксплуатации объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. 2023. № 1 (22). С. 91–101. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-91-101.
19. Варлакова Г. А., Баринов А. С. Формы нахождения радионуклидов в барьерных материалах хранилищ радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 63–70. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-63-70.

Информация об авторах

Варлаков Андрей Петрович, доктор технических наук, директор отделения, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: APVvarlakov@bochvar.ru.

Германов Александр Владимирович, кандидат технических наук, начальник отдела, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Маряхин Михаил Андреевич, ведущий эксперт, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: MAMaryakhin@bochvar.ru.

Павлова Анастасия Григорьевна, техник, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: AnGPavlova@bochvar.ru.

Каленова Майя Юрьевна, кандидат технических наук, руководитель проекта, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: MYKalenova@ibrae.ac.ru.

Ильина Ольга Александровна, руководитель проекта, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: ilina@ibrae.ac.ru.

Сергунин Алексей Петрович, инженер, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: sergunin@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Варлаков А. П., Германов А. В., Маряхин М. А., Павлова А. Г., Каленова М. Ю., Ильина О. А., Сергунин А. П. Выбор технологической схемы очистки радиоактивно и химически загрязненного грунта // Радиоактивные отходы. 2024. № 2 (27). С. 26—37. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-26-37.

SELECTION OF AN OPERATIONAL FLOW FOR RADIOACTIVELY AND CHEMICALLY CONTAMINATED SOIL TREATMENT

Varlakov A. P.¹, Germanov A. V.¹, Maryakhin M. A.¹, Pavlova A. G.¹,
Kalenova M. Yu.², Ilyina O. A.², Sergunin A. P.²

¹JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials”, Moscow, Russia

²Nuclear Safety Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on March 29, 2024

The article summarizes the studies focused on soil sample treatment from technogenic chemical and radioactive contaminants and the results of soil cleanup tests based on a combination of hydroseparation, ultrasonic and reagent treatment methods. These tests yielded soil cleanup coefficients for chemical contaminants and ²⁴¹Am, ²³⁵U given minimal secondary radioactive waste generation and the basic performance indicators for the cleanup method.

Keywords: contaminated soil, radioactive waste, gamma spectrometry, soil cleaning, hydroseparation, ultrasonic radiation, reagent treatment.

References

1. *Problemy yadernogo naslediya i puti ikh resheniya* [Nuclear Legacy Challenges and Ways to Address Them]. / Under general ed. of A. M. Agapov,

L. A. Bolshov, E. V. Evstratov, N. P. Laverov, I. I. Linge. Vol. 1. Moscow, Energopromanalitika Publ., 2010. 376 p.

2. Stepenov D. B., Strizhakova E. R., Vasilyeva G. K. *Problemy rekul'tivatsii zemel', zagryaznennykh*

radionuklidami i drugimi tekhnogennymi zagryaznatelyami, v punktakh vremennogo khraneniya OYAT i RAO [Cleanup challenges specific for lands contaminated with radionuclides and other man-made contaminants in temporary storage facilities for spent nuclear fuel and radioactive waste]. *Proc. of the XI International Environmental Symposium "Ural nuclear, Ural industrial"*. Ekaterinburg, February 07–11, 2005. Ekaterinburg, Institute of Industrial Ecology Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2006. Pp. 301–302.

3. Varlakov A. P., Germanov A. V., Maryakhin M. A., Varlakova G. A. Tekhnologiya dezaktivatsii radioaktivno zagryaznennogo grunta [Decontamination method for radioactively contaminated soil]. *Analitika – Analytics*, 2018, vol. 8, no. 1 (38), pp. 46–50. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.38.1.46.50.

4. Postanovleniye Pravitel'stva Rossiyskoy Federatsii ot 19 oktyabrya 2012 g. No. 1069 "O kriteriyakh otneseniya tverdykh, zhidkikh i gazoobraznykh otkhodov k radioaktivnym otkhodam, kriteriyakh otneseniya radioaktivnykh otkhodov k osobym radioaktivnym otkhodam i k udalyayemym radioaktivnym otkhodam i kriteriyakh klassifikatsii udalyayemykh radioaktivnykh otkhodov" [Government Decree of the Russian Federation of October 19, 2012 No. 1069 On Criteria Applied to Categorize Solid, Liquid and Gaseous Waste as Radioactive Waste, Criteria Applied to Categorize Radioactive Waste as Non-removable Radioactive Waste and as Removable Radioactive Waste and Classification Criteria for Removable Radioactive Waste].

5. SanPin 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya* [Hygienic standards and requirements for the safety and (or) harmlessness of environmental factors to humans]. Moscow, Ministry of Health of Russia Publ., 2021. 469 p.

6. SP 2.6.1.2612-10. *Osnovnye sanitarnye pravila obespecheniya radiatsionnoi bezopasnosti (OSPORB-99/2010)* [Basic Sanitary Radiation Safety Rules (OSPORB-99/2010)]. Moscow, Federal Center for Hygiene and Epidemiology Publ., 2010. 83 p.

7. OI 001.872-2019. *Tipovaya metodika izmerenii. Podgotovka schetnykh obraztsov i izmerenie udel'noi aktivnosti gamma-izluchayushchikh radionuklidov metodom gamma-spektrometrii v probakh otkhodov* [Standard measurement procedure. Preparation of Load Samples and Specific Activity Measurement of Gamma-Emitting Radionuclides by Gamma Spectrometry in Waste Samples]. Moscow. 62 p.

8. *Tipovaya metodika izmerenii "Izmerenie aktivnosti alfa- i beta-izluchayushchikh radionuklidov v vodnykh i tverdykh probakh, otobrannykh iz prirodnykh i tekhnologicheskikh sistem, s ispol'zovaniem*

radiometra al'fa- i beta-izlucheniya spektrometricheskogo Tri-Carb" [Standard measurement procedure. Activity Measurement of Alpha- and Beta-Emitting Radionuclides in Aqueous and Solid Samples Taken from Natural and Process Systems Based on Spectrometric Alpha and Beta Radiation Radiometer Tri-Carb]. Moscow. 59 p.

9. GOST 27707-2007. *Ogneupory neformovannyye. Metody opredeleniya zernovogo sostava* [Unmolded refractories. Methods for grain composition analysis]. Moscow, Standartinform, 2007. 5 p.

10. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, vol. 51, no. 7, pp. 844–851. DOI: 10.1021/ac50043a017.

11. *Kriterii otneseniya otkhodov k I–V klassam opasnosti po stepeni negativnogo vozdeistviya na okruzhayushchuyu sredu* [Criteria Applied to Refer Waste to Hazard Classes I–V Based on the Negative Environmental Impact Levels]. Approved by the Order of the Ministry of Natural Resources of Russia 04.12.2014 No. 536.

12. *Metodicheskoe posobie po primeneniyu "Kriteriev otneseniya opasnykh otkhodov k klassam opasnosti dlya okruzhayushchei prirodnoi sredy"* [Methodological Guide Explaining the Application of Criteria Applied to Refer Waste to Different Classes Considering Relevant Hazard Impacts to the Natural Environment]. Moscow, Federal State Institution TsEKA Publ., 2003.

13. Dmitriev S. A., Barinov A. S., Kuptsov V. M. Reagentnaya dezaktivatsiya melkodispersnoy fraktsii gruntov [Reagent decontamination of the finely dispersed fraction of soils]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 669–672. DOI: 10.1134/S1066362211060178.

14. Varlakov A. P., Germanov A. V., Mariakhin M. A. et al. Dezaktivatsiya grunta, zagryaznennogo uranom, s ispol'zovaniem metoda gidroseparatsii s posleduyushchei reagentnoi obrabotkoi fraktsii [Decontamination of Soil Contaminated by Uranium Using Hydroseparation Method with Further Reagent Treatment of Fractions]. *Radioaktivnye othody – Radioactive Waste*, 2019, no. 4 (9), pp. 85–90. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-85-90.

15. Maryakhin M. A., Varlakova G. A., Germanov A. V. et al. Stadiya reagentnoy obrabotki v tekhnologii ochistki radioaktivno zagryaznennogo grunta AO "AEKHK" ot urana [Stage of Reactant Treatment in the Technology of Purification of Radioactively Contaminated Soil of the Angarsk Electrolysis Chemical Combine (AECC) from U]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti – Radiation Safety Issues*, 2020, no. 1 (97), pp. 14–20.

16. Radu D. A., Isopescu R., Panturu E. et al. Optimization of uranium soil decontamination in

- alkaline washing using mechanical stirring and ultrasound field. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, no. 27, pp. 5941–5950. DOI: 10.1007/s11356-019-07063-0.
17. Radu D. A., Woinaroschy A., Panturu E., Isopescu R. Experimental Design and Process Optimization for Uranium Polluted Soils Decontamination by Acid Washing. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, vol. 226, p. 127. DOI: 10.1007/s11270-015-2351-4.
18. Sobolev A. I., Samoilo A. A. Opyt obrashcheniya s radioaktivno zagryaznennym gruntom pri vyvode iz ehkspluatatsii ob"ektov yadernogo naslediya [Experience in the Management of Radioactively Contaminated Soil During the Decommissioning of Nuclear Legacy Facilities]. *Radioaktivnye othody – Radioactive Waste*, 2023, no. 1 (22), pp. 91–101. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-91-101.
19. Varlakova G. A., Barinov A. S. Formy nakhozheniya radionuklidov v bar'ernykh materialakh khranilishch radioaktivnykh otkhodov [Speciation of radionuclides in barrier materials of radioactive waste storages]. *Radioaktivnye othody – Radioactive Waste*, 2019, no. 4 (9), pp. 63–70. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-63-70.

Information about the author

Varlakov Andrey Petrovich, Doctor of Technical Sciences, Director of the Department, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: APVarlakov@bochvar.ru.

Germanov Aleksandr Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Maryakhin Mihail Andreevich, Leading Expert, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: MAMaryakhin@bochvar.ru.

Pavlova Anastasia Grigoryevna, technician, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: AnGPavlova@bochvar.ru.

Kalenova Maya Yurievna, Candidate of Technical Sciences, Project Manager, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulsкая st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: MYKalenova@ibrae.ac.ru.

Ilyina Olga Alexandrovna, Project Manager, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulsкая st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: ilina@ibrae.ac.ru.

Sergunin Alexey Petrovich, Engineer, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulsкая st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: sergunin@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Varlakov A. P., Germanov A. V., Maryakhin M. A., Pavlova A. G., Kalenova M. Yu., Ilyina O. A., Sergunin A. P. Selection of an Operational Flow for Radioactively and Chemically Contaminated Soil Treatment. *Radioactive Waste*, 2024, no. 2 (27), pp. 26–37. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-26-37. (In Russian).