

УДК 628.349.094.3

DOI: 10.15372/KhUR20160608

Использование углеуминовых препаратов для локализации урана и ртути в жидких и твердых производственных стоках предприятий ГК “Росатом”

Ю. В. ОСТРОВСКИЙ¹, Г. М. ЗАБОРЦЕВ², В. В. ЦИВЕЛЕВ², А. В. БАБУШКИН³, Д. Ю. ОСТРОВСКИЙ³, Н. Б. ЕГОРОВ⁴, С. Н. ЧЕГРИНЦЕВ⁴¹НФ АО “ГСПИ” – Новосибирский “ВНИПИЭТ”,
Новосибирск, Россия

E-mail: ost@vni Piet-nsk.ru

²ООО НПЦ “ЭЙДОС”,
Новосибирск, Россия³ПАО “Новосибирский завод химконцентратов”,
Новосибирск, Россия⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

(Поступила 17.11.15; после доработки 14.04.16)

Аннотация

Рассмотрено использование углеуминовых препаратов (УГП), полученных механохимической активацией смеси бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна и перкарбоната натрия, для сорбции подвижных форм урана и ртути из декантатов пульпохранилища и их локализации (иммобилизации) в нерастворимой матрице, адаптированной к природе. Исследование выполнено в рамках разработки технологии консервации и ликвидации пульпохранилищ предприятий ГК “Росатом”, содержащих радиоактивные и ртутьсодержащие отходы, накопленные при выполнении программ по выпуску урановой и литиевой продукции для нужд вооружения и энергетики. Используются уран- и ртутьсодержащие декантаты и илы пульпохранилища жидких радиоактивных отходов, образованных при осаждении продуктов нейтрализации урансодержащих азотнокислотных рафинатов известковым молоком, а также ртутьсодержащие строительные отходы. Изотермы сорбции урана и ртути на УГП могут быть описаны в общем виде уравнениями Фрейндлиха. Установлено, что температура декантата в интервале 6–25 °С слабо влияет на процесс сорбции урана и ртути на УГП.

ИК-спектры образцов УГП указывают на преимущественно сорбционный характер взаимодействия соединений урана и ртути с УГП. Показана возможность УГП снижать до нормативных показателей концентрацию урана в декантате при его длительном контакте с урансодержащим илом пульпохранилища ЖРО. Изучено влияние добавки УГП на концентрацию подвижной формы ртути в ртутьсодержащих отходах. Предложено использовать УГП для решения экологических проблем, стоящих перед предприятиями ГК “Росатом” и смежными отраслями промышленности.

Ключевые слова: углеуминовые препараты, жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), уран, ртуть, илы, твердые отходы, сорбция, локализация

ВВЕДЕНИЕ

Становление атомной промышленности в США и СССР в годы “холодной” войны было обусловлено приоритетом выпуска урановой и

литиевой продукции для нужд вооружения и энергетики перед вопросами экологической безопасности их производства.

Промышленный метод получения лития основан на ртутной технологии, реализован-

ной на предприятиях Министерства среднего машиностроения СССР и на заводе Y-12 (Ок-Ридж, штат Теннесси, США). Использование металлической ртути в промышленных масштабах привело к негативным последствиям для окружающей среды из-за ее высокой проникающей способности и токсичности.

Известные сегодня технологии переработки твердых и жидких отходов, загрязненных ртутью, энергозатратны и дорогостоящи [1].

Энергетическое направление атомной промышленности связано с изготовлением таблетированного ядерного топлива из порошка диоксида урана керамического сорта. До недавнего времени диоксид урана получали гидролизом гексафторида урана в растворе аммиака с последующим осаждением, сушкой, прокалкой и восстановлением в токе водорода полиураната аммония (АДУ-процесс) [2].

Одна из причин отказа от использования данной технологии – образование урансодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО), сбрасываемых в пульпохранилища. Пульпохранилища являются пунктами временного размещения жидких отходов, и со временем возникает необходимость в их ликвидации [3].

В декантатах пульпохранилищ уран и ртуть присутствуют в подвижной форме, поэтому основная задача сводится к локализации (иммобилизации) урана и ртути в нерастворимую матрицу. Аналогичная задача ставится для соединений ртути, содержащихся в твердых промышленных отходах.

Данное исследование является продолжением цикла работ по обращению с декантатами пульпохранилищ предприятий ГК “Росатом” в рамках разработки технологии консервации и ликвидации пульпохранилищ ра-

диоактивных отходов [4, 5] и работ по совершенствованию технологии солидификации твердых ртутьсодержащих отходов [6].

Одними из природоадаптированных сорбентов, способных связывать ионы тяжелых и радиоактивных металлов в нерастворимые соединения, являются гуминовые кислоты [7, 8], образовавшиеся в результате разложения биомассы.

Гуминовые кислоты представляют собой макромолекулы, состоящие из ароматического углеродного скелета, обогащенного различными функциональными группами и алкильными радикалами [7].

Взаимодействие тяжелых металлов и гуминовых препаратов протекает по механизму образования комплексных соединений с координационной связью гуминовые кислоты – металл, в которых определяющую роль играют карбоксильные и фенольные группы [9].

Механохимическая активация каустобиолитов (например, бурых углей) способствует модификации структуры полученных гуминовых препаратов – увеличению выхода карбоксильных и фенольных групп, что положительно влияет на их сорбционные свойства [10].

Модифицированный гуминовый препарат, полученный механохимической активацией каустобиолита, может быть использован для иммобилизации урана и ртути в декантатах пульпохранилищ, а также в твердых промышленных ртутьсодержащих отходах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали уран- и ртутьсодержащие декантаты (табл. 1) и илы

ТАБЛИЦА 1

Характеристики декантата пульпохранилища (рН 7.5)

Показатели	Концентрация, мг/л	Показатели	Концентрация, мг/л
Hg ²⁺	0.00048	NO ₃ ⁻	2089
U _{общ}	1.50	NO ₂ ⁻	18.7
Mg ²⁺	56.0	CO ₃ ²⁻ / HCO ₃ ⁻	400
Ca ²⁺	350	SO ₄ ²⁻	500
K ⁺	52.0	Cl ⁻	151
Na ⁺	445	F ⁻	340
Li ⁺	7.80	Минерализация	~4000
NH ₄ ⁺	21.9	Сухой остаток	до 3500

пульпоохранилища ЖРО, ртутьсодержащие строительные отходы. Илы, образованные в результате осаждения продуктов нейтрализации урансодержащих азотнокислотных рафинатов известковым молоком на песчаном грунте, содержали до 100 мг/кг урана.

Ртутьсодержащие строительные отходы представляли собой тонкоизмельченные смеси обломков строительных конструкций после разборки зданий, где проводились работы с металлической ртутью. Общее содержание ртути в отходах превышало ПДК (2.1 мг/кг).

В исследованиях использовали углегуминовые препараты (УГП), полученные при механохимической активации смеси бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна и перкарбоната натрия (7.5 %) на планетарной мельнице-активаторе АГО-2. Средний размер частиц порошка УГП составлял 0.5–0.6 мкм.

Определение общего выхода гуминовых кислот в буром угле осуществляли по методике, изложенной в ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85).

При изучении сорбции из декантатов ионов тяжелых металлов в пробу раствора добавляли навеску УГП. Полученную суспензию тщательно перемешивали в течение 3 мин и оставляли на 7 сут для установления равновесия. Далее суспензию фильтровали и в фильтрате определяли содержание ионов тяжелых металлов.

В случае необходимости в декантаты перед добавкой гуминового препарата вносили заданное количество соответствующих солей металлов (для урана – $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, для ртути – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Модельные декантаты отличались от реальных повышенным содержанием урана и ртути за счет добавки их солей.

Известно, что при избытке в растворе карбонат-ионов уранил-ион образует весьма устойчивый комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [11]. В декантате пульпоохранилища содержится значительное количество карбонат-ионов (см. табл. 1), поэтому можно предположить, что в растворе уран находится в виде вышеуказанного комплексного соединения.

При изучении детоксикации ртути в строительных отходах с использованием УГП определяли влияние добавки УГП на концентрацию подвижной формы ртути. Для этого навеску ртутьсодержащих отходов (40 г) перемешивали с заданной навеской УГП, добавля-

ли 20 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивали и оставляли на 5 сут. Далее добавляли 180 мл дистиллированной воды, встряхивали суспензию в течение 3 мин, отфильтровывали раствор на фильтре “синяя лента” и определяли в нем содержание ртути.

Концентрацию ионов Hg^{2+} определяли методом титрования раствором роданида [12], концентрацию U – с помощью арсеназо III [12]; для высокоточных анализов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Результаты сорбции урана и ртути из декантатов в статических условиях анализировали с использованием уравнения Фрейндлиха.

ИК-спектры УГП до и после сорбции записывали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Рентгенофлуоресцентные спектры продуктов сорбции и окислительного обжига УГП регистрировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Quant’X.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка модельных декантатов

Сорбцию урана и ртути на УГП из модельных декантатов исследовали при исходных концентрациях урана и ртути 19.17 и 59.0 мг/л соответственно, добавке 0.5–25.0 г/л УГП с содержанием гуминовых кислот 15.8 % и температуре 25 °С. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

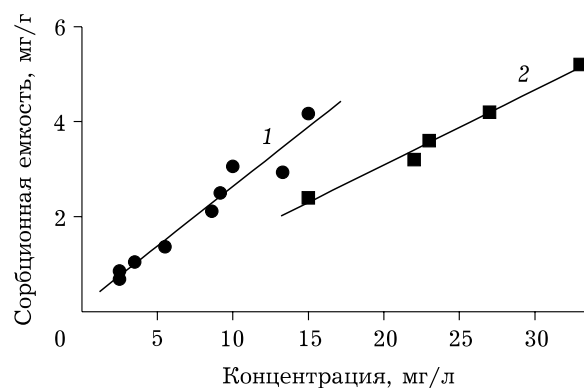


Рис. 1. Изотермы сорбции урана (1) и ртути (2) из модельного раствора на УГП ($T = 25^\circ\text{C}$).

Благодаря УГП существенно снижается концентрация тяжелых металлов в декантате. Изотермы сорбции урана и ртути на УГП могут быть описаны в общем виде уравнениями Фрейндлиха:

$$a_U = 0.13146 + 0.2505C_U$$

$$a_{Hg} = -0.07091 + 0.15795C_{Hg}$$

Температура декантата в диапазоне 6–25 °С слабо влияет на процесс сорбции урана и ртути УГП.

Обработка реальных декантатов

На рис. 2 приведены результаты экспериментов по сорбции урана и ртути на УГП из реального декантата при концентрации урана и ртути 0.375 и 0.015 мг/л соответственно, добавке 0.5–25.0 г/л УГП с содержанием гуминовых кислот 15.8 % при температуре 25 °С.

Видно, что при введении 0.5 г/л УГП уран извлекается полностью; меньшая активность УГП по отношению к ртути связана, вероятно, с разнообразием форм нахождения ртути в составе декантата. Повышение содержания гуминовых кислот в УГП с 15 до 50 % существенно снижает расход УГП при сорбции урана и ртути, но седиментационные характеристики системы несколько ухудшаются. Сорбционное равновесие в системе декантат – углегуминовый препарат достигается в течение 5 сут.

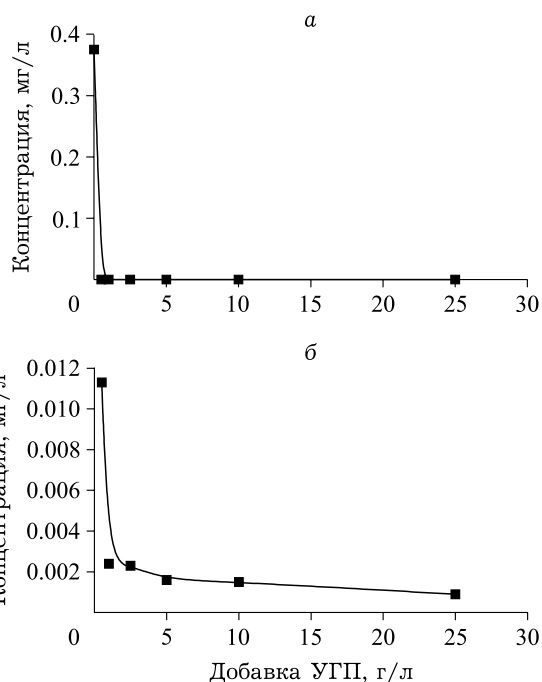


Рис. 2. Сорбция урана (1) и ртути (2) из реального декантата при добавке УГП с содержанием гуминовых кислот 15.8 % и температуре 25 °С.

На РФА-спектре образца УГП после его контакта с реальным декантатом, содержащим уран и ртуть (рис. 3) хорошо видны пики, отвечающие соединениям урана и ртути.

С целью уточнения механизма поглощения записаны ИК-спектры образцов УГП до и после сорбции из растворов урана и ртути (рис. 4).

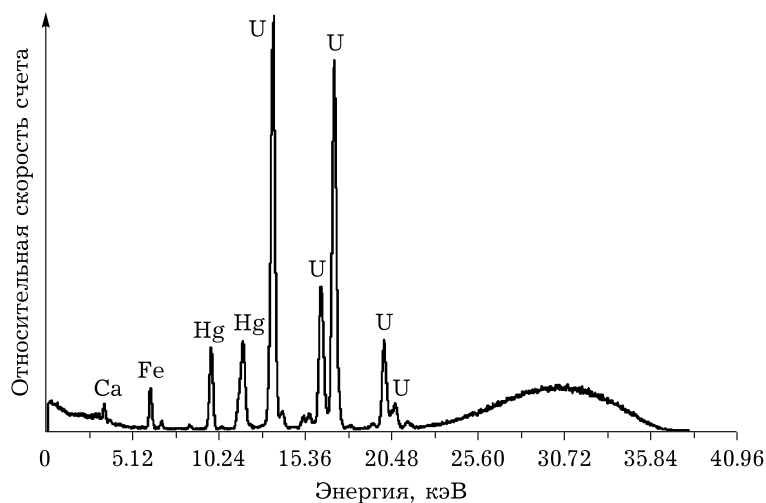


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр после контакта УГП с реальным декантатом.

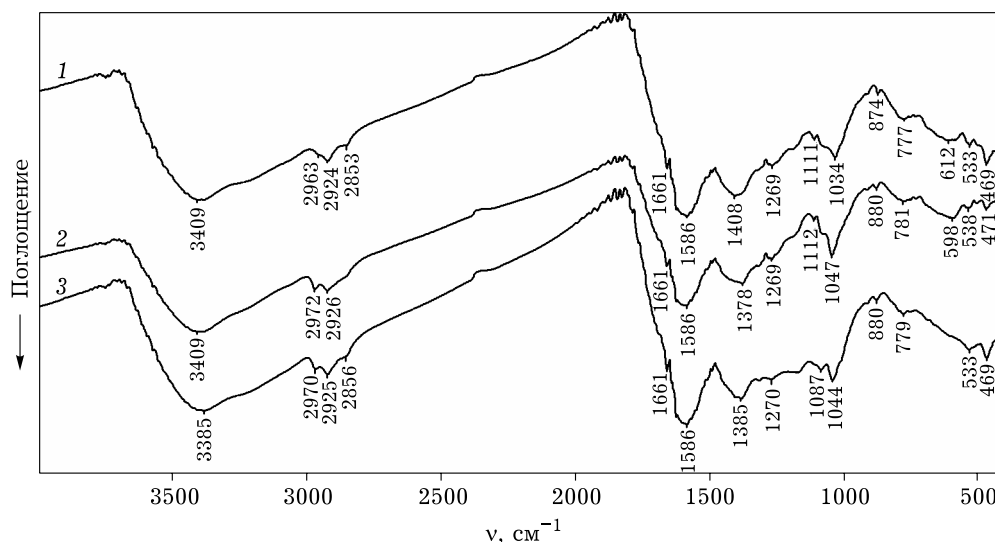


Рис. 4. ИК-спектры УГП: 1 – исходный; 2, 3 – после поглощения урана и ртути соответственно.

Широкие полосы поглощения в ИК-спектре УГП с максимумом в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ОН-групп. Поглощения в области $2800\text{--}2980 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям CH_3 -, CH_2 - и CH -групп алифатических структур.

Деформационные колебания связей СН варьируют в интервале частот $1370\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Колебания с максимумом при 1586 см^{-1} относятся к валентным колебаниям СОО-групп, а при $1030\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ – к деформационным и валентным колебаниям СО-групп спиртов. Валентные колебания СО-группы в карбоксильной группе поглощают при 1270 см^{-1} .

Полосы поглощений в области $880\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями в ароматических кольцах, имеющих два и более незамещенных атома водорода. Полосы поглощений в области 600 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы N–H аминных и амидных структур, а поглощение при 470 см^{-1} – к серосодержащим группам.

В ИК-спектре УГП после поглощения ионов ртути повышается интенсивность поглощения в области 1090 см^{-1} , которое накладывается и закрывает полосу поглощения при 1111 см^{-1} . Также снижается интенсивность поглощения в области 600 см^{-1} . Уменьшение поглощения при 600 см^{-1} можно объяснить вытеснением ионами ртути водорода из аминных

и амидных структур, что указывает на сорбционное взаимодействие ионов ртути с УГП.

При поглощении гуминовыми кислотами уранил-иона по ионообменному механизму в ИК-спектре уменьшаются поглощения колебаний СО-групп и появляется интенсивная полоса ассиметричных валентных колебаний уранил-иона в области 930 см^{-1} [13]. ИК-спектр УГП после контакта с урановым раствором по положению основных полос пропускания в целом мало отличается от ИК-спектра исходного УГП. Учитывая, что УГП являются полиэлектролитами и несут большой рН-зависимый отрицательный заряд, который приводит к внутри- и межмолекулярным электростатическим взаимодействиям между функциональными группами, можно предположить, что в условиях эксперимента взаимодействие $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с УГП осуществляется за счет электростатического притяжения и механизм поглощения урана имеет преимущественно адсорбционный характер.

Обработка системы ил – декантат пульпохранилища жидких радиоактивных отходов

Декантаты пульпохранилища, содержащие примеси цветных и радиоактивных металлов, находятся в контакте с донными илами, концентрации загрязняющих веществ в которых могут в сотни раз превышать их содержание в декантатах.

В работе [14] исследовались донные илы, представляющие собой сложную систему, основные фазы которой – гипс и кальцит с примесями сложных сульфатов: бенторита ($\text{Ca}_6(\text{AlCr})_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), эттрингита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), вольтаита ($\text{K}_2(\text{Fe}_5\text{Fe}_4)(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), бассанита, манганалюмоксида, барита и др. Уран входит в структуру сложных моно- и полиуранатов кальция переменного состава, образуя оболочку микронного размера.

Равновесные концентрации примесей в декантатах определяются составом, температурой и рН водной среды. Известно, что гуминовые вещества могут влиять на это равновесие [15].

При обработке декантатов УГП непосредственно в ложе пульпохранилища необходимо знать время установления и сохранения равновесия в системе ил – декантат.

Для проверки влияния УГП на систему ил – декантат проведен пилотный эксперимент. В систему ил – декантат (соотношение по объему 1 : 4) на поверхность декантата с содержанием урана 0.375 мг/л добавляли 1 г/л УГП с содержанием гуминовых кислот 15.8 % при температуре 25 °С.

Через 5 сут после начала эксперимента прозрачность полученного раствора близка к прозрачности исходного декантата; слой УГП находится на поверхности ила. Концентрация урана в декантате за 5 сут снизилась практически до нуля и оставалась на этом уровне в течение 2 мес.

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

ОБРАБОТКА РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Сорбцию ртути из ртутьсодержащих строительных отходов на УГП исследовали с использованием добавки 5.0–25.0 г/кг УГП с содержанием гуминовых кислот 55.0 % при исходной концентрации подвижной ртути 0.02676 мг/л. Время выдержки $\tau = 5$ сут, температура 25 °С. Результаты экспериментов представлены на рис. 5.

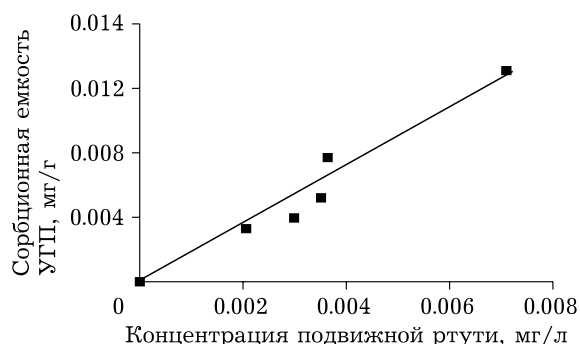


Рис. 5. Изотерма сорбции подвижной ртути в строительных отходах на УГП ($T = 25$ °С).

При содержании УГП 10 г/кг концентрация подвижной формы ртути в составе строительных отходов уменьшается в 5–10 раз и тем самым снижается их токсичность (класс опасности). Сорбционное равновесие в системе ртутьсодержащие отходы – УГП устанавливается в течение 5–6 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углегуминовые препараты, полученные механохимической активацией смеси бурого угля и перкарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) эффективны для удаления примесей тяжелых и радиоактивных металлов из декантатов пульпохранилищ ЖРО.

Углегуминовые препараты при концентрации 1 г/л декантата способны стабилизировать на низком уровне концентрацию урана в декантате при его контакте с илом пульпохранилища ЖРО, содержащим не менее 100 мг/кг урана, что облегчит дальнейшую переработку декантатов при выводе пульпохранилища ЖРО из эксплуатации.

Добавка УГП существенно уменьшает концентрацию подвижной ртути в ртутьсодержащих строительных отходах и за счет этого снижает их класс опасности.

Гуминовые препараты, полученные механохимической активацией бурого угля, – перспективный реагент для иммобилизации ионов тяжелых и радиоактивных металлов.

Авторы выражают благодарность Т. И. Вастрюхиной за помощь в проведении физико-химических анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste and Water. US EPA. August 2007. P. 262-265. URL: <http://clu-in.org/542R07003>.
- 2 Майоров А. А., Браверманн И. Б. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. М.: Энергоатомиздат, 1985. 117 с.
- 3 НП 052-04. Правила обеспечения безопасности при временном хранении радиоактивных отходов. М., 2005. 8 с.
- 4 Крышев И. И., Рязанцев Е. П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. М.: Атомиздат, 2000. 383 с.
- 5 Островский Ю. В., Заборцев Г. М., Александров А. Б., Бабушкин А. В., Хлытин А. Л., Егоров Н. Б. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 3. С. 260-263.
- 6 Островский Ю. В., Заборцев Г. М., Белозеров И. М., Бабушкин А. В., Минин В. А. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 2. С. 157-162.
- 7 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
- 8 Жилин Д. М., Перминова И. В. // Природа. 2000. № 11. С. 43-50.
- 9 Куликова Н. А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водных и почвенных средах в условиях абиотических стрессов: Дис. ... д-ра биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 2008. 302 с.
- 10 Уразова Т. С., Бычков А. Л., Ломовский О. И. / Сб. тез. докл. III Всерос. симп. с междунар. участием "Углекислотная химия и экология Кузбасса". Кемерово, 2-4 октября 2013 г. Новосибирск: изд. ИК СО РАН, 2013. С. 37.
- 11 Тураев Н. С., Жерин И. И. Химия и технология урана. М.: Руды и металлы, 2006. 396 с.
- 12 Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд. М.: Химия, 1978.
- 13 Denecke M. A., Pompe S., Reich T., Moll H., Bubner M., Heise K. H., Nicolai R., Nitsche H. // Radiochim. Acta. 1997. Vol. 79. P. 151-159.
- 14 Богуславский А. Е. // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Матер. IV Междунар. конф. 4-8 июня 2013 г. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та. 2013. С. 103-106.
- 15 Линник П. Н., Зубко А. В. // Экол. химия. 2007. № 16(2). С. 69-84.

