



УКРАЇНА

(19) U A,,, 13000

(13) CI

(5i)5 G 21 F9/34

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ГРУНТУ ВІД РАДІОНУКЛІДІВ

1

(20)90240257,28.10.93

(21)4863588/SU

(22)04,09.90 (24)28.02.97

(46)28.02.97. Бюл. № 1

(56) 1. Заявка ФРГ № 3615510, кл. G 21 F 9/28, 1987.

2. Заявка ЕПВ № 0242449, кл. G 21 F 9/28, 1988.

3. Авторское свидетельство СССР № 1450G45, кл. G21 F 9/06, 1986 (прототип).

(72) Ромаиооскій Владімір Васільєвіч (BY), Кавхута Геннадіі Адамовіч (BY), Сороклн Владімір Ніколаєвіч(BY)

(73) Романовскій Владімір Васільєвіч (BY)

(57) 1. Способ очистки почвы от радионуклидов, внесение в нее неорганических соединений, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что загрязненный радионуклидами слой почвы периодически обрабатывают водными растворами нитрата аммония с добавками мик-

роорганизмов как биологически активных элементов, высаживают в слой почвы однолетние и многолетние растения, в течение вегетационного периода растения периодически собирают и осуществляют экстракцию радионуклидов.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что для посадки в слой почвы используют растения из ряда ромашка аптечная (*Matricaria recutita*), тысячелистник обыкновенный (*AspShea millefolium*), полынь горькая (*Artemisia absinthium*).

3. Способ по пп. 1 и 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что процесс разделения загрязненных радионуклидами продуктов и чистой продукции проводят путем экстракции с использованием в качестве растворителя экстрагента жидкой двуокиси углерода при 30-50°C и давлении 6,5-7.0 МПа, предварительно высушив и измельчив собранный исходный продукт - растения.

Изобретение относится к технологиям и техническим средствам ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы. Оно может найти широкое применение в сельском хозяйстве, медицине, фармацевтической, парфюмерно-косметической, пищевой, ликеро-водочной, консервной и других отраслях промышленности, как источник ценного сырья и продукции и как средство повышения плодородия почвы зоны отселения и зоны жесткого контроля.

Механический метод снятия верхнего слоя грунта и помещения его в специальные контейнеры с последующим их захоронением в спецхранилища материальноемок, тре-

бует больших средств для реализации, ведет к тому, что очищенные территории лишаются основной части плодородного слоя и в конечном итоге, превращаются в мертвые зоны.

Известен способ очистки почвы от радионуклидов, при котором дезактивацию радиоактивно зараженных предметов проводят путем облучения их высокими потоками медленных нейтронов. Метод энергоемок, технологически сложен требуют огромных финансовых и материальных вложений. При этом при размещении почвы с высоким потоком медленных нейтронов возможно образование радиоактивных и:

CS

CA3

OO

O

топов из других элементов, находящихся в грунте, а также существенное изменение микрофауны (бионики) почвы [1].

Известен способ дезактивации радиоактивно зараженных материалов, при котором материал последовательно вступает в контакт с раствором карбоната натрия в течение определенного отрезка времени и с раствором разбавленной азотной кислоты при добавлении перманганата калия, далее с раствором 10 щавелевой кислоты ($\text{COOH-COOH} \times 2\text{H}_2\text{O}$), после чего проводят конечную промывку и сушку материала.

Способ имеет недостатки, связанные с необходимостью снятия зараженного радионуклидами верхнего слоя почвы. Способ трудоемок, ведет к засолению растительного слоя почвы марганца и натрия, малоэффективен, т.к. способен очистить слой почвы от радионуклидов, находящихся только в 20 растворенном состоянии [2].

Ближайшим к предлагаемому техническим решением является способ обеззараживания почвы от радионуклидов, относящийся к сорбционной технологии и включающий внесение в почву неорганических соединений. При этом в качестве неорганического соединения используют клиноптилолитсодержащую (циалитсодержащую) породу, вносимую в количестве, рассчитываемом по формуле $M(0,03-0,06) \cdot K^*$, где M - количество породы, т/га; K - кратность загрязнения по сравнению с фоном [3].

Способ позволяет снизить содержание радионуклидов в зеленой массе растений за счет повышения степени обеззараживания почвы, однако, наряду с достоинством сдерживать распространение загрязнения почвы радионуклидами, способ не позволяет уменьшить их общее количество в почве, а следовательно, является временным средством защиты от проникновения радионуклидов в зеленую массу растений и в организм человека.

Цель изобретения - уменьшение капитальных и энергетических затрат, интенсификация процесса очистки почвы и получение чистой продукции.

Это достигается тем, что предлагаемый способ очистки почвы от радионуклидов, включающий внесение в нее неорганических соединений, предполагает, что зараженный радионуклидами слой почвы периодически обрабатывают водными растворами солей нитрата аммония с добавками микроорганизмов как биологически активных элементов с одновременной посадкой в слой почвы однолетних и многолетних растений. После определенного отрезка

вегетационного периода растения собирают и выделяют из них чистую продукцию и продукты, обогащенные радионуклидами посредством экстракции. При посадке в почву используют ромашку аптечную, тысячелистник обыкновенный, полынь горькую и другие растения, а разделение зараженных радионуклидами продуктов и чистой продукции проводят путем экстракции с использованием в качестве экстрагента жидкой двуокиси углерода при $30-50^\circ\text{C}$ и давлении 6,5-7,0 МПа, предварительно высушив и измельчив собранные растения (исходный продукт).

Степень локализации радионуклидов по предлагаемой технологии зависит от химического состава и физико-химического состояния радионуклидов, агрохимического состояния почвы, процентного содержания в ней гумуса, его качества, состояния микрофауны (бионики), примененных в качестве локализаторов (сорбентов) растений, технологий и периодичности обработки почвы неорганическими соединениями. их концентраций и других факторов.

Предлагаемый способ масштабен, его можно успешно применять в качестве активного средства очистки (фитодезактивации) от радионуклидов обширных территорий, подвергшихся загрязнению, без необходимости снятия, переноса и переработки почвы и механического воздействия на нее.

Физическая сущность изобретения заключается в сочетании химических, физических, микробиологических и физиологических факторов воздействия на почву, комплексобразователи и локализаторы. Данные средства воздействия обеспечивают переход растворимых форм и нерастворимых "горячих" топливных частиц в физико-химическое состояние, при котором они поглощаются растениями, при опосредованном воздействии на процесс агрохимического состояния и микрофауны почвы с последующим экстрагированием из растений чистой товарной продукции (экстракта) и утилизацией остаточного продукта (рафината), обогащенного радионуклидами, например, посредством его сжигания и захоронения в спецхранилищах.

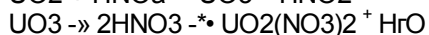
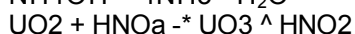
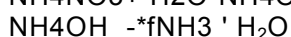
При этом периодическая обработка почвы растворами неорганического соединения $\text{B}_2\text{H}_4\text{MO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$ не только способствует переходу нерастворимых форм комплексов, обогащенных радионуклидами, в растворимые формы, но и способствует повышению содержания в почве гуминовых кислот (гумуса) за счет наличия B_2H_3 -групп. введения активных микроорганизмов и задержания

почвы, исключая ветровую эрозию и заражение радионуклидами почвы чистых зон.

В результате катастрофы на ЧАЭС произошел выброс топлива активной зоны реактора на обширные территории в виде полидисперсных матричных соединений - "горячих" топливных частиц. Концентрация таких частиц по территории неравномерна и различается на несколько порядков. Образовавшиеся при этом комплексные соединения малорастворимы или нерастворимы.

В процессе природной (без вмешательства человека) фитодезактивации происходит частичное усвоение растениями находящихся на поверхности "горячих" топливных частиц изотопов ^{90}Sr , ^{137}Cs и других радиоэлементов за счет частичного вымывания и растворения. Исходные же изотопы топлива ^{238}U , ^{235}U и наработанные изотопы ^{239}Pu , ^{240}Pu . Другие трансурановые элементы и продукты их деления, находящиеся в матрице из $1\text{Ю}\sim 2$ и возможных ксенобиотических соединениях, практически из матрицы не вымываются.

С целью разложения матрицы и перехода комплексов в растворимое состояние в предлагаемом способе в почву периодически вводят соединения NH_4NO_3 . При регулируемом полном под воздействием H_2O в почве происходит гидролиз, матрица из 1Юг растворяется и переходит в растворимую форму $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. При этом часть продуктов деления, содержащихся под оболочкой (к которым относятся долгоживущие ^{137}Cs и Sr), также под воздействием H_2O переходит в растворимое состояние. Процесс протекает по следующей схеме-



Оксиды плутония Pu(III) и Pu(IV) практически не растворимы в HNO_3 .

Применение в предлагаемом способе активных микроорганизмов, таких, например, как молочнокислые бактерии, относящихся к классу факультативных анаэробов, не только усиливает жизнедеятельность микрофауны, улучшает гумусное состояние почвы, но и позволяет обеспечить под их воздействием производство атомарного кислорода, который как сильный окислитель в сочетании с азотной кислотой позволяет перевести нерастворимую оксидную форму плутония в водорастворимую форму по схеме:



легко усваиваемую растениями.

Использование в предлагаемом способе водных растворов нитрата аммония с добавками микроорганизмов не только обеспечивает переход нерастворимых форм комплексных матричных соединений в растворимые, но и значительно улучшает жизнедеятельность самой почвы и высаженных на ней растений, интенсифицируя процессы растворения радионуклидов и их усвоения зеленой массой избранных растений.

Выделение из зеленой массы растений экологически чистого ценного сырья и продукции и концентрация в остаточном продукте обработки радионуклидов обеспечиваются по предлагаемой технологии экстрагирования зеленой массы растений в экстракционных установках. В качестве экстрагента (растворителя) в предлагаемом способе использована, например, жидкая углекислота (CO_2). Использование данного селективного растворителя при выбранных технологических параметрах обеспечивает в процессе разделения смеси жидкого и твердого вещества переход радионуклидов в форму карбонатных соединений в твердую фазу (рафинат) и извлечение из зеленой массы растений жидкой фазы - экологически чистой продукции: ароматических веществ, лекарственного сырья, пищевой, фармацевтической, парфюмерно-косметической промышленности и т.д.

Предлагаемый авторами способ осуществлен и проверен в лабораторных условиях с использованием дерновоподзолистой суглинистой почвы (грунта) из зоны отселения (район: луг, южная окраина, д. Кирово, Наровлянского района, Гомельской обл.). Среднее суммарное загрязнение данной почвы радионуклидами составило $60\text{--}70 \text{ Ки/км}^2$.

Почва, не подвергшаяся обработке с 1986 г., была помещена в кольцевые ячейки диаметром 560 мм. толщиной слоя до 250 мм.

pH почвы контролировали с помощью стандартной методики, разработанной в ЦИНАО (ГОСТ 26483-85) приготовлением солевой вытяжки.

Заданная начальная кислотность почвы при внесении в нее нитрата аммония из расчета $30\text{--}100 \text{ кг/га}$ и регулируемом поливе, устанавливалась на уровне pH 5-6.

Эксперимент проводили с использованием трех видов растений, высаженных в отдельности в шесть ячеек каждое. При этом три ячейки по каждому растению являлись ячейками контроля, в которых происходила природная фитодезактивация без внесения в почву неорганических веществ по предла-

гаемой технологии, а лишь при регулируемом поливе.

После среза через определенные периоды времени растения сушили и измельчали, после чего помещали их в лабораторный экстракционный аппарат, работающий при заданных параметрах: температуре 30–50°C и давлении 6,5–7,0 МПа с использованием о качестве экстрагента жидкой углекислоты. Экстракцию проводили в одностадийном и многостадийном режимах. После этого измеряли радиоактивность экстракта и рафината растений из всех восемнадцати опытных посадок (ячеек) с применением стандартных методик определения содержания цезия-134, цезия-137, рутения-106, церия-144, стронция-90, урана-235 и плутония-239, 240. утвержденных Межведомственной комиссией Госкомгидромета по радиационному контролю природной среды - Инструкций и методических указаний по оценке радиоактивности на загрязненной территории, утвержденных 29.04.87 г.

В таблице приведены результаты опытов и показано изменение коэффициента накопления радионуклидов (КН) в тканях растений от зависимости от вида растений и времени их среза (вегетационного периода)

Коэффициент накопления (КН) представляет собой отношение концентрации радиоактивности в экстракте и рафинате к концентрации радиоактивности в 1 кг почвы. При этом концентрацию радиоактивности в экстракте и рафинате рассчитывалась на 1 кг сухого продукта (растения) для их образования.

Средняя концентрация радиоактивности изотопов цезия, рутения, церия, стронция, урана и плутония в почве составила $3,51 \times 10$ Бк/кг. Плотность почвы равнялась $1,36 \text{ г/см}^3$

Эксперимент показал, что применение в вегетационном опыте предлагаемой авторами технологии позволяет по сравнению с контролем интенсифицировать процесс и на 2–4 порядка увеличить фитосорбцию (аккумуляцию) радионуклидов ромашкой аптечной, тысячелистником обыкновенным и полынью горькой, обеспечив при перерасчете через среднюю урожайность этих растений на дерново-подзолистых почвах за один ве-

гетационный период их очистку от загрязнения радионуклидами на 3–8%.

5 Существует и ряд других растений, позволяющих обеспечить при применении предлагаемой технологии высокий коэффициент фитосорбции радионуклидов о широком спектре их изобретательности.

10 При этом предлагаемая технология обеспечивает выделение из надземной части зеленой массы чистой продукции, при концентрировании радионуклидов в остаточном продукте с последующей их утилизацией и захоронением по известным технологиям, путем озолепия и брикетирования.

15 Использование в предлагаемой технологии фитодезактивации почвы растениями семейства сложноцветковых, относящихся к растениям содержащим большую гамму ароматических и лекарственных веществ, в сочетании с периодической обработкой загрязненной радионуклидами почвы водными растворами нитрата аммония, позволит отказаться от энергоемких, требующих огромных материальных вложений и капитальных затрат, технологий. не позволяющих уменьшить коллективную дозу загрязнения, а лишь сдержать распространение этого загрязнения.

30 Предлагаемая технология является активным инструментом снижения коллективной дозы загрязнения при активном землепользовании. Она по сравнению с убыточными технологиями очистки почвы, обеспечивает получение от вложений в нее прибыли за счет получения и производства чистой дорогостоящей и дефицитной продукции: ароматических и лекарственных веществ, эфирных масел и т.д. из сырья (зеленой массы растений) фитодезактивации.

40 Экономический эффект при применении предлагаемой технологии на загрязненных радионуклидами территориях Гомельской и Могилевской областей составит десятки миллиардов руб. позволит вернуть земли к активному использованию, обеспечит их очистку от радионуклидов максимально в течение 20–30 лет, а при усовершенствовании технологии возможно и значительно раньше.

Условия произрастания/ состав	Средн. за веге- тац. пе- риод урож.сух. зел. мас- сы влажм.. 15%, ц/га	опыта	1-й срез Время от вр. посадки: 80сут.	isfc опыта	2-й срез Врем. от вр. посадки: 160 сут.	№ опыта	3-й срез Врем, от врем. посадки: 240 сут
Ромашка аптечная (Natricaria recutita)							
Контроль/экстракт	9,1	1	НД*	3	НД*	5	НД*
Контроль рафинат			$3,6 \cdot 10^9$		$2,8 \cdot 10^{n3}$		$5,1 \cdot 10^{,3}$
Опыт/экстракт			$4,1 \cdot 10^{n6}$		$3,9 \cdot 10^{n6}$		$4,3 \cdot 10^{n6}$
Опыт/рафипат	15,4	2	$6,8 \cdot 10^6$	4	$6,1 \cdot 10^6$	6	$8,1 \cdot 10^6$
Тысячелистник обыкновенный (Achillea millefolllum)							
Контроль/экстракт	28,3	7 _в	НД*	9	НД*	11	НД*
Контроль рафинат			$2,9 \cdot 10^*$		$4,2 \cdot 10^{-9}$		$1,6 \cdot 10^{n2}$
Опыт/экстракт	39,2	8	$2,1 \cdot 10^6$	10	$5,7 \cdot 10^6$	12	$6,3 \cdot 10^{,5}$
Опыт/рафипат			$4,1 \cdot W^4$		$9,6 \cdot 10^{-4}$		$5,9 \cdot 10^8$
Полынь горькая (Aaemisl absinthium)							
Контроль/экстракт	31,4	13	НД*	15	НД*	17	НД*
Контроль рафинат			$9,1 \cdot 10^{-9}$		$9,6 \cdot 10^{,5}$		$6,1 \cdot 10^{n4}$
«Опыт/экстракт			$6,2 \cdot 10^{ne}$		$8,6 \cdot 10^{-6}$		$4,2 \cdot 10^{-9}$
: Опыт/рафинат	42,1	14	$2,9 \cdot 10^{n1}$	16	$4,1 \cdot 10^{n1}$	18	$5,2 \cdot 10^e$

* ниже предела детектирования

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М. Керецман

Замовлення 4093

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

