

**В.А. Королев, М.А. Некрасова,
Р.А. Митоян**

МГУ им. М.В. Ломоносова

Электрохимическая

ОЧИСТКА ГРУНТОВ

ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Одной из важнейших проблем современности является рекультивация и реабилитация территорий, загрязненных различными токсичными отходами производства, в основном сточными водами, содержащими тяжелые металлы и жидкие углеводороды (нефтяные шламы, отработанные технические и машинные масла и др.).

Среди способов промышленной очистки грунтов большая роль отводится электрохимическому способу. Он основан на использовании поля постоянного электрического тока. Если загрязненный образец дисперсного грунта поместить в поле постоянного электрического тока, то в нем будут происходить различные электрокинетические и электрохимические процессы: электроосмос полярной жидкости, электрофорез твердых и эмульгированных частиц, электромиграция, электролиз, поверхностная проводимость и т.п.

Способ электрохимической очистки сначала применялся для удаления из дисперсных грунтов солей щелочных и щелочно-земельных металлов, затем он стал использоваться для удаления различных токсичных компонентов, включая и радионуклиды, содержащиеся в поровом растворе грунта. В последнее время этот способ используется для удаления из глинистых грунтов тяжелых металлов и жидких углеводородов [1,2,5].

Несмотря на то, что этот способ интенсивно разрабатывается во всем мире, многие вопросы остаются пока нерешенными. Недостаточно изучены формы тяжелых металлов в глинистых грунтах, а также закономерности их удаления. Не решены многие вопросы, касающиеся удаления из глинистых и других дисперсных грунтов жидких углеводородов.

Методика исследований

Исследование электрохимической миграции загрязнений проводилось на различных модельных грунтах нарушенной структуры. Изучался в основном каолин тирлянского и глуховецкого месторождений (Уфимская обл. и с. Глуховцы, Украина) и средний полиминеральный покровный суглинок. Использовались также моноионные формы суглинка, содержащие ионы Cd, Pb, Cu и Zn. В качестве углеводородных загрязнений применялась нефть и машинное масло.

Исследования проводились в электроосмотических ячейках закрытого и открытого типов.

В электроосмотической ячейке закрытого типа изучалось перераспределение загрязнений вдоль образца без их удаления, в электроосмотической ячейке открытого типа — возможность удаления загрязнений из образца с фильтратом. Ячейка проточного типа использовалась для удаления загрязнений в режиме промывки образца грунта водой.

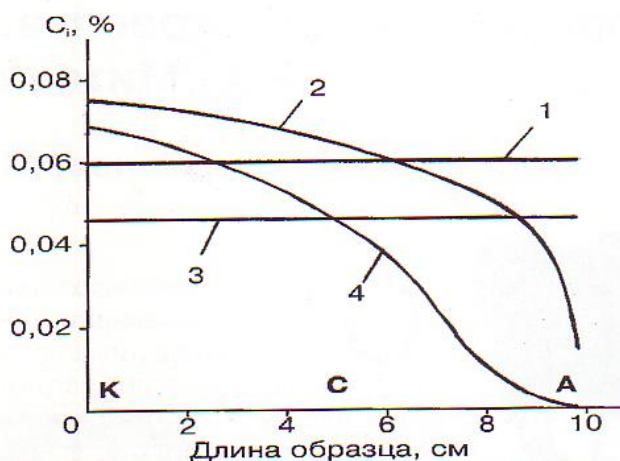


Рис. 1. Распределение концентрации C_i свинца в образце Pb-суглинка под действием поля постоянного электрического тока: 1 и 2 — начальная суммарная концентрация Pb до и после опыта; 3 и 4 — начальная концентрация неспецифически адсорбированного Pb до и после опыта; A, C и K — соответственно анодная, средняя и катодная зоны

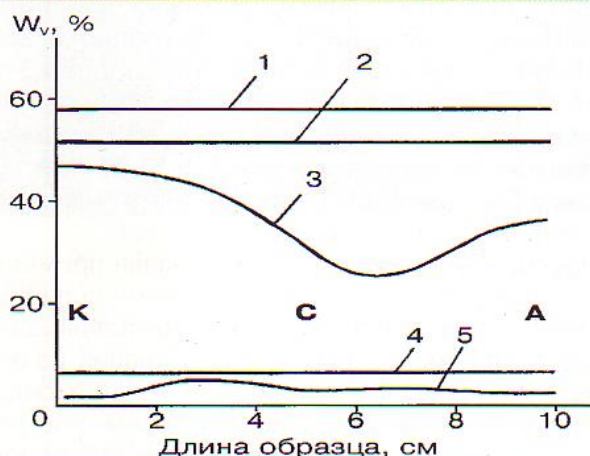


Рис. 2. Распределение объемной концентрации W_v нефти и объемной влажности в каолиновом образце под действием поля постоянного электрического тока: 1 — начальное суммарное объемное содержание нефти и воды; 2 — начальная объемная влажность; 3 — объемная влажность после эксперимента; 4 и 5 — начальная объемная концентрация нефти до и после опыта

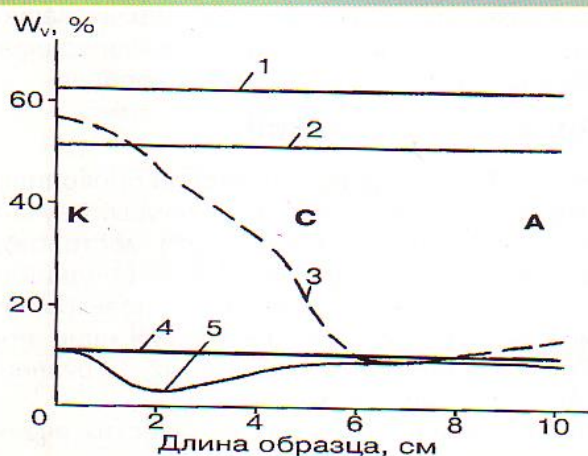


Рис. 3. Распределение объемной концентрации W_v машинного масла и объемной влажности в каолиновом образце после воздействия поля постоянного электрического тока: 1 — начальная суммарная объемная концентрация машинного масла и воды; 2 и 3 — начальная влажность до и после эксперимента; 4 и 5 — начальная объемная концентрация машинного масла до и после эксперимента

После опыта образец разрезался на несколько частей, затем каждая последовательно обрабатывалась серией вытяжек для удаления форм тяжелых металлов в подвижном и адсорбированном состоянии. В пробах определялось содержание тяжелых металлов. Для определения количества загрязнителей в твердой и жидкой фазах грунтов использовались различные методики.

Концентрация ионов тяжелых металлов в водных растворах определялась атомно-абсорбционным методом с помощью аппаратуры фирмы «Цейс» AAS-3.

Концентрация тяжелых металлов в твердой фазе определялась энергодисперсным рентгеноспектральным методом. Для разделения тяжелых металлов в твердой и жидкой фазах грунтов использовался метод последовательных аммонийно-ацетатных вытяжек [3]. Он позволил оценить концентрацию тяжелых металлов в формах специфической и неспецифической адсорбции в твердой фазе полиминерального суглинка. Эти формы, наряду с водорастворимой, характеризуют долю потенциально подвижных форм тяжелых металлов в грунте.

Содержание жидких углеводородов в грунтах определялось термическим (термовесовым) методом, а также с помощью химической экстракции хлороформом нефти или машинного масла из образцов.

Результаты исследований и их анализ

Удаление тяжелых металлов. Ранее нами было показано [2, 5], что из глинистых грунтов, содержащих различные ионы тяжелых металлов (Cu, Cd, Pb, Zn), их токсичные соединения удаляются в значительном количестве под действием постоянного электрического тока. Также было установлено, что они удаляются как из порового раствора, так и из поглощенного комплекса грунта.

Однако оставалось неясным, в какой форме мигрируют тяжелые металлы под действием поля постоянного электрического тока и как влияет поле электрического тока на содержание металлов в твердой фазе дисперсных грунтов. Для этого нами были проведены специальные исследования на Pb-суглинке и полиминеральном суглинке с естественным содержанием макрокомпонентов в поровом растворе и твердой фазе.

Процентное соотношение адсорбированных в различных формах ионов тяжелых металлов определяется прежде всего минеральным составом, наличием органического вещества, физико-химическими свойствами грунтов и окислительно-восстановительными условиями в них. Данные об электрохимической

Изменение концентрации ионов тяжелых металлов в приэлектродных зонах образца полиминерального суглинка в результате воздействия поля электрического тока

Ион металла	Исходные параметры			Параметры после воздействия поля электрического тока				
	Влажность, %	Концентрация ионов металла в обменном комплексе и в растворе		Зона	Влажность, %	Концентрация ионов в приэлектродных зонах		
						в поровом растворе грунта		в обменном комплексе, мг-экв
		мг/л	мг-экв			мг/л	мг-экв	
Cu ²⁺	29	2830	38,165	A	32	0,04	0,009	0,018
				K	28	0,96	0,267	0,068
Zn ²⁺	29	6450	73,575	A	32	0,01	0,003	0,016
				K	28	0,70	0,162	0,187
Pb ²⁺	29	10370	139,995	A	32	0,07	0,017	0,012
				K	28	3,89	0,949	0,847

Примечание. А — анодная зона; К — катодная зона образца.

миграции тяжелых металлов в идентичных мо-ионных формах полиминерального суглинка позволяют выделить формы металлов, переходящих из твердой фазы суглинка в подвижное состояние под действием поля постоянного электрического тока.

Результаты этих исследований показаны на рис. 1 и в таблице. Из полученных данных следует, что в Pb-суглинке значительная часть металла содержится в неспецифически адсорбированной форме. Причем после воздействия поля постоянного электрического тока это соотношение остается примерно таким же, как и до воздействия. Кроме того, в данном образце после воздействия общее содержание Pb почти не снижается, оно только перераспределяется от анода к катоду.

Концентрация неспецифически адсорбированного Pb уменьшается после воздействия поля электрического тока (см. рис. 1). Особенно интенсивно она уменьшается в анодной зоне (0,0087 %). Это, очевидно, объясняется влиянием pH среды, поскольку в анодной зоне формируется кислая среда с низким значением pH (pH = 3-5). В таких условиях растворимость соединений свинца с гидроксил-ионами и гидрокарбонат-ионами резко возрастает. Очевидно, что часть неспецифически адсорбированного металла переходит под воздействием поля электрического тока и кислой среды из твердой фазы суглинка в иные формы.

Таким образом, эксперименты по удалению тяжелых металлов из покровного суглинка показали, что в присутствии природных макро- и микрокомпонентов грунта основная часть тяжелых металлов образует комплексы с анионами порового раствора грунта и лишь незначительная часть входит в обменный комплекс глинистых минералов и адсорбируется на оксидах и гидроксидах железа. Из приведенных в таблице данных видно, что степень очистки в таких условиях может достигать 99 %.

Удаление жидких углеводородов. Возможность удаления из глинистых грунтов нефти и машинного масла изучалась на тирлянском каолине. Результаты этих исследований показаны на рис. 2 и 3.

Было установлено, что электрохимическая миграция нефти и машинного масла в образце одинакового минерального состава происходит по-разному. На рис. 2 показаны результаты исследований образца, загрязненного нефтью. Опыты проводили в электроосмотической ячейке открытого типа.

Из полученных данных следует, что нефть удаляется из катодной, средней и анодной зон образца.

Из образца с начальным содержанием 5 % нефти под действием поля постоянного электрического тока удаляется примерно половина нефти. Из образца с начальным содержанием 10 % нефти удаляется ~40 %, причем из

средней и анодной зон нефти удаляется меньше, чем из катодной.

Машинное масло из образца того же каолина удаляется более эффективно под действием поля постоянного электрического тока (см. рис. 3). При начальном содержании машинного масла в образце 5 % в ходе опыта удаляется из образца ~60 % загрязнителя. При начальном содержании в образце 10 % машинного масла удаляется ~50 % загрязнителя в тех же условиях.

Выводы

В Pb-форме суглинка, отмытой от избытка растворенных форм металла, под действием поля постоянного электрического тока суммарная концентрация металла в образце не изменяется, однако содержание неспецифически адсорбированного свинца снижается после воздействия поля.

В полиминеральном суглинке с естественным содержанием макро- и микрокомпонентов основная часть тяжелых металлов образует во-

дорастворимые комплексы и легко удаляется под действием поля постоянного электрического тока из грунта. В таких условиях эффект очистки может достигать 99 %.

Под действием поля постоянного электрического тока из водонасыщенных глин, загрязненных нефтью или машинным маслом, удаляется ~50 % загрязнителя.

Литература

1. Королев В.А., Некрасова М.А., Полищук С.Л. Геопурология: очистка геологической среды от загрязнений // Геологические исследования и охрана недр. М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 1997. С. 37 — 47.
2. Некрасова М.А., Королев В.А. Очистка грунтов от тяжелых металлов и углеводородных загрязнений с помощью электрического тока // Вопросы региональной геоэкологии. Тез. докл. Вологда.: ВоПИ, 1997. С. 31 — 32.
3. Brummer G.W., J. Gerth & U. Herms. Heavy metal species mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 1986. V. 1. 149. P. 382 — 398.
4. Dzenitis J. M. Steady State and Limiting Current in Electroremediation of Soil. J. Electrochem. Soc. 1997. V. 1. 144, № 4. P. 1317 — 1322.
5. Nekrasova M.A., Korolev V.A. Electrochemical cleaning of polluted soils. — Proc. Intern. Symp. "Engineering Geology and the Environment", Athens, Greece, June 23-27 1997 A.A. Balkema / Rotterdam/ Brookfield. 1997, P. 2047 — 2052. ■

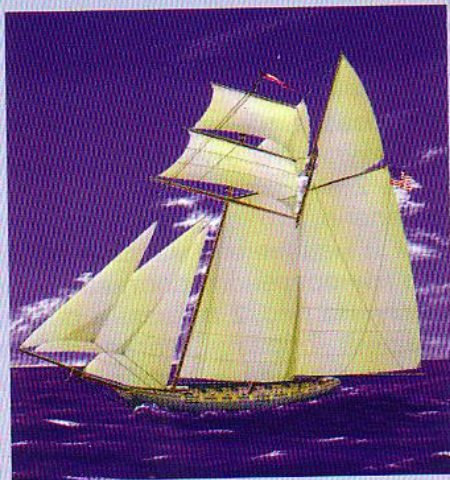
6 — 13 сентября 1998 г.

**Приглашаем Вас принять участие в Третьем международном конгрессе
«Окружающая среда для нас и будущих поколений:
экология, бизнес и экологическое образование»**

Россия, Самара

Конгресс будет проведен на борту теплохода «Валериан Куйбышев»,
следующего по маршруту Самара — Астрахань — Самара

Организаторы:



Министерство науки и технологий РФ;
Министерство образования, науки, исследований и технологий ФРГ;
Самарский государственный технический университет;
Научно-производственная фирма «Кинтерм»;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Администрация Самарской области;
Государственный Комитет по охране окружающей среды Самарской области;
Государственное унитарное предприятие
«Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»;
ИНТАС (Бельгия);
Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Адрес для переписки:

443010, г. Самара, ул. Галактионовская, 141, корп. 2, офис 10,
профессору Левановой С.В.

Факс: (8462)33-52-55, 32-42-35

E-mail: levanova@kinterm.volgacom.samara.su