

Л. Л. Лысенко, Н. А. Мищук, А. Э. Шен, Е. Ф. Рында

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев
E-mail: lysenko_ll@yahoo.com

Электрокинетическая очистка тонкодисперсных глинистых почв, загрязненных хлорорганическими соединениями

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Гончаруком)

Исследованы закономерности электроосмотического удаления хлорорганических соединений из модельной и реальной почв при различных параметрах ведения процесса. Показано, что создание условий, обеспечивающих стабильный электроосмотический перенос раствора поверхностно-активного вещества, вводимого в очищаемую почву, позволяет перевести гидрофобные органические соединения в водорастворимую форму с последующим их эффективным выносом из зоны очистки.

Ключевые слова: гидрофобные органические соединения, поверхностно-активные вещества, рН порового раствора, электрокинетический потенциал, электроосмос.

Накопление почвой токсичных соединений, резко возросшее за последнее время, представляет собой серьезную экологическую проблему. Помимо того, что почва является средой обитания для различных живых организмов, вредные вещества, аккумулированные в ней, могут, передаваясь по цепочкам питания, попадать в организм человека. Также загрязнение почвы негативно влияет на состояние водных ресурсов, как поверхностных, так и подземных. К группе приоритетных загрязнителей относятся многие органические вещества, такие как полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические соединения, пестициды и др., поскольку, обладая канцерогенным эффектом, способностью разрушать эндокринную систему, они могут приводить к серьезным проблемам со здоровьем человека. Сложившаяся ситуация требует развития и совершенствования технологий, направленных на решение данной проблемы.

В последние десятилетия интенсивное развитие получила электрокинетическая обработка, которая позволяет осуществлять эффективное удаление токсичных веществ из наиболее проблематичных с точки зрения очистки тонкодисперсных глинистых почв [1, 2]. Трудности применения традиционных технологий обусловлены рядом характерных особенностей таких почв: большой площадью поверхности частиц, обладающих специфическими свойствами, способствующими закреплению загрязнений, а также их высокими гидро- и аэродинамическим сопротивлениями.

В отличие от наиболее распространенных методов, таких как промывка специальными растворами или паровая экстракция [3, 4], тонкодисперсность почв не является препятствием для проведения электрообработки. Наличие значительного поверхностного заряда глинистых частиц при наложении внешнего электрического поля приводит к возникновению электроосмотического потока жидкости, практически не зависящего от размера пор

и способного выносить незаряженные органические соединения из почвы. Электроочистка является также более эффективной по сравнению с фито- и биоремедиацией и менее энергозатратной, чем термическая десорбция [5, 6].

Большое количество работ по электрокинетической очистке выполнено для полициклических ароматических соединений [7], хлорорганические вещества менее изучены, хотя их поступление в почву обусловлено широким кругом применения — они используются в качестве хладагентов, промышленных растворителей, смазочных материалов, красителей, чистящих жидкостей, пестицидов.

Хлорорганические соединения можно разделить на несколько групп: хлорированные алифатические углеводороды, хлорированные моноароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, хлорорганические пестициды, хлорфторуглероды, полихлорированные дибензодиоксины или диоксины, полихлорированные дибензофураны или фураны [8].

Целью данного исследования является определение закономерностей электрокинетического удаления некоторых хлорорганических соединений из тонкодисперсной глинистой почвы.

Основные представления о методе электрокинетической очистки. Общие принципы электрокинетической обработки и факторы, влияющие на ее эффективность, описаны в [9]. В случае удаления незаряженных соединений основным видом транспорта является электроосмотический поток, следовательно, для успешного проведения процесса очистки необходимо обеспечить его стабильное протекание.

Известно, что скорость электроосмоса в дисперсной системе зависит от напряженности электрического поля, электрокинетического потенциала частиц, диэлектрической проницаемости и вязкости дисперсионной среды [10], pH которой определяет поверхностный заряд частиц. Таким образом, генерирование на электродах H- и OH-ионов и их дальнейший электромиграционный перенос через обрабатываемую почву, приводящий к локальным изменениям pH порового раствора и, соответственно, электрокинетического потенциала [11], отрицательно воздействует на электроосмос.

Для глинистых почв, в силу особенностей их строения, электрокинетический потенциал частиц принимает наибольшее значение в щелочной среде [12], следовательно, обязательным условием для эффективного проведения процесса детоксикации является обеспечение высоких значений pH порового раствора. Существующие методы регулирования pH можно разделить на две группы: реагентные (введение в анодную камеру соединений, препятствующих понижению pH) и технические (специальные конструкции электродных систем) [13, 14]. На практике в основном используется введение в анодную камеру растворов щелочей, нейтрализующих водород-ионы, при свободном поступлении в почву гидроксил-ионов. Одним из основных недостатков данного подхода является использование агрессивных реагентов.

Нами предложена модификация реагентного метода, основным преимуществом которой является замена раствора щелочи на нейтральный раствор минеральной соли. Основы метода и результаты апробации представлены в [15]. Здесь лишь отметим, что понижения pH порового раствора избегали за счет гидродинамического выноса водород-ионов из анодной камеры до момента их попадания в обрабатываемую почву.

Хлорорганические вещества являются гидрофобными соединениями, поэтому для перевода их в подвижную форму, доступную для электроосмотического переноса, применяют растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Введение ПАВ, характеризующихся способностью к самопроизвольному мицеллообразованию, позволяет увеличить раствори-

мость других веществ за счет их внедрения в дифильную мицеллу. Чем больше концентрация раствора ПАВ превышает его критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), тем выше солубилизирующая способность.

Одной из особенностей электрокинетической очистки является то, что в отличие от традиционных методов, например промывки, при реализации которой тип ПАВ не имеет значения, в этом случае выбор ограничен тем, что применение ионогенных ПАВ приводит к изменению электрокинетического потенциала частиц почвы и возникновению заряда на поверхности удаляемых загрязнений. При использовании анионных ПАВ электрокинетический потенциал и, соответственно, скорость электроосмоса увеличиваются, но поверхность загрязнений приобретает некоторый отрицательный заряд. В результате электроосмотический транспорт движет загрязнения к катоду, а электромиграционный — к аноду, снижая тем самым степень очистки. В случае же применения катионных ПАВ подзарядка поверхности загрязнений, обеспечивающая электромиграционное перемещение по направлению к катоду, не компенсирует потери за счет существенного снижения скорости электроосмоса.

Неионогенные ПАВ, позволяя перевести гидрофобные органические соединения в водорастворимую форму, не изменяют электрокинетических характеристик почвы, соответственно, не оказывают отрицательного влияния на очистку.

Согласно данным работы [8], эффективность очистки в реальных почвах ниже, чем в модельных, что обусловлено как более сложным составом реальных почв и, соответственно, более сильной адсорбцией, так и “старением” загрязнений.

С учетом изложенного изучение электрокинетического удаления хлорорганических веществ проводили на двух почвах — модельной и реальной. Для обеспечения необходимого рН порового раствора обрабатываемой дисперсии использовали электрогидродинамический метод регулирования рН [15]. Перевод удаляемых веществ в водорастворимое состояние осуществляли за счет неионогенных ПАВ различной структуры.

Методика эксперимента. Исследования по удалению хлорорганических соединений из почвы были выполнены для двух групп: хлорированных моноароматических и алифатических углеводородов. Хлорбензол (ХБ) и ортохлортолуол (ОХТ) представляли первую группу, дихлордекан (ДХД) — вторую. Для равномерного введения загрязнений их предварительно растворяли в диэтиловом эфире, затем полученной смесью увлажняли почву, тщательно перемешивали и высушивали при 40 °С до полного удаления эфира, среднее исходное содержание веществ составило $4,5 \pm 0,5$ мг/г.

В качестве модельной почвы был выбран глуховецкий каолинит, характеризующийся невысокой полной обменной емкостью (ПОЕ 1,3 мг-экв/100 г), практически нейтральным значением рН водной вытяжки (рН 6,37) и отсутствием органических веществ. Реальная глинистая почва Киевского региона имеет более высокое значение ПОЕ — 11,1 мг-экв/100 г, слабощелочную реакцию водной вытяжки (рН 7,9), содержание гумусовых веществ — 0,4%. Фактор старения отсутствовал, поскольку введение загрязняющих веществ осуществляли по одинаковой методике для обеих почв.

Для перевода гидрофобных органических соединений в водорастворимое состояние использовали неионогенные ПАВ — Тритон X-100 (ККМ 0,24 ммоль/дм³), Неонол АF-9-12 (ККМ 0,12 ммоль/дм³), относящиеся к оксиэтилированным алкилфенолам, и Тергитол 15-S-7 (ККМ 0,005 ммоль/дм³) — оксиэтилированный спирт. Рабочие концентрации превышали ККМ для Тритона X-100 и Неонола АF-9-12 примерно в 45 раз (0,01 и 0,005 ммоль/дм³ соответственно), для Тергитола 15-S-7 — в 90 раз (0,007 ммоль/дм³). Перед экспериментом почву увлажняли раствором ПАВ до 39% влажности, что обеспечивало необходимую

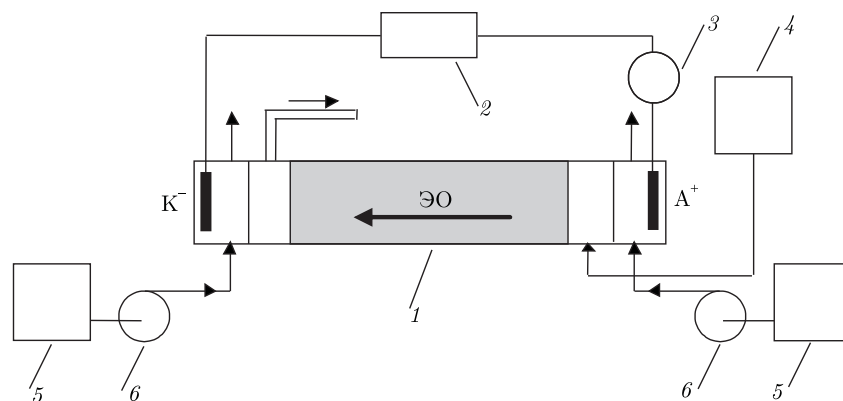


Рис. 1. Схема установки для проведения электроочистки: 1 — электрохимическая ячейка; 2 — источник питания; 3 — амперметр; 4 — емкость с раствором ПАВ; 5 — емкость с раствором минеральной соли; 6 — насос

пластичность для равномерной загрузки экспериментальной ячейки и достаточную для обработки электропроводность.

Исследования выполнены с использованием экспериментальной установки, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. К электрохимической ячейке 1, состоящей из центрального блока для загрузки почвы, двух электродных камер и двух дополнительных камер для подвода и отвода промывного раствора (раствор ПАВ), подключали источник питания 2 и амперметр 3. Промывной раствор из емкости 4 подавали через камеру, расположенную со стороны анода (так как электроосмотический поток направлен в сторону катода) и отводили через камеру, расположенную со стороны катода. Емкости 5 заполняли раствором минеральной соли (0,1 н NaNO_3), которым с помощью насосов 6 осуществляли промывку электродных камер со скоростями, рассчитанными в соответствии с методом электрогидродинамического регулирования рН порового раствора, что обеспечивало создание по всему профилю обрабатываемой почвы щелочной реакции порового раствора [15].

Эксперименты выполняли в потенциостатическом режиме при напряженности электрического поля 1,5 и 3 В/см. Для контроля за корректной реализацией метода регулирования рН порового раствора проводили измерения рН жидкости, прошедшей через обрабатываемую почву.

Исследование и анализ электроосмотического удаления хлорорганических соединений. Согласно полученным результатам, значения рН промывного раствора на выходе из ячейки находились в интервале 11–12. Следовательно, применение электрогидродинамического метода регулирования рН обеспечило щелочную реакцию порового раствора, при которой поддерживается максимальная скорость электроосмоса при данных параметрах ведения процесса.

Анализ зависимости степени очистки от объема промывного раствора (Тритона X-100) показал, что все исследованные соединения при концентрации промывного раствора, составляющей 45 ККМ, удаляются достаточно эффективно (рис. 2, а). При прохождении 300 см^3 степень очистки составляет примерно 95%. Дальнейшее увеличение объема позволит снизить остаточное содержание загрязняющих веществ, однако по характеру кривых видно, что зависимость носит нелинейный характер, а следовательно, затраты на очистку существенно возрастут.

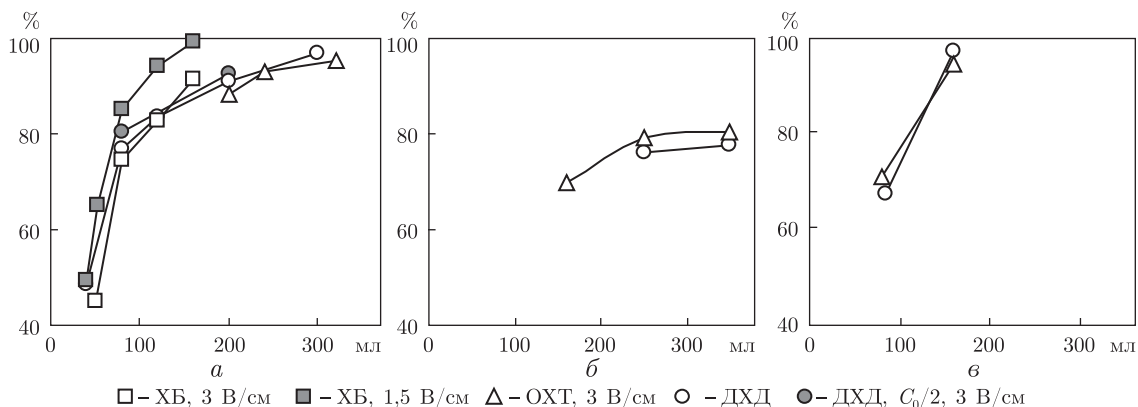


Рис. 2. Зависимость степени очистки загрязняющих веществ от объема электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемый каолинит, при использовании Тритона X-100 (а), Тергитола 15-S-7 (б), Неонола AF-9-12 (е)

Уменьшение исходной концентрации загрязняющего вещества в 2 раза не сказывается на степени очистки (см. рис. 2, а, кривые для ДХД).

Попытка использовать меньшую концентрацию раствора ПАВ (9 ККМ) привела к ухудшению результатов обработки. В результате прохождения раствора объемом 280 см³ степень очистки в данном случае составила 75% для ОХТ, при концентрации раствора ПАВ 45 ККМ — 93%.

Снижение напряженности электрического поля привело к замедлению скорости электроосмоса и увеличению времени обработки, необходимого для прохождения заданного объема промывного раствора. Так, например, продолжительность обработки для прохождения 80 см³ при напряженности поля 3 В/см составила 22 ч, а при 1,5 В — 68 ч. Однако при этом степень очистки заметно возросла (см. рис. 2, а, кривые для ХБ). По-видимому, это произошло за счет увеличения времени контакта промывного раствора с обрабатываемой почвой. Второй положительный момент — снижение энергозатрат, поскольку несмотря на увеличение длительности обработки, величина тока при 1,5 В/см была намного ниже, чем при 3 В/см.

Для сравнения был выполнен эксперимент при напряженности поля 3 В/см без регулирования рН порового раствора. Как и предполагалось, в этом случае через несколько часов после начала обработки скорость электроосмоса начала уменьшаться, в результате чего за 22 ч прошло всего лишь 35 см³ промывного раствора, в то время как при регулировании рН — 80 см³. Степень очистки от ХБ составила соответственно 12,3 и 74,7%.

Замена Тритона X-100 на Тергитол 15-S-7 не позволила повысить степень очистки (см. рис. 2, б), в то время как использование Неонола AF-9-12 обеспечивает достижение максимальной эффективности электрокинетической обработки (см. рис. 2, в).

В исследованиях по обработке глинистой почвы показано общее ухудшение степени очистки при сохранении тенденций, отмеченных при удалении загрязнений из каолинита (рис. 3). Поскольку небольшое количество органических веществ, присутствующих в почве, не могло оказать существенного влияния на ход очистки, разница в данном случае обусловлена более высоким значением ПОЕ, а следовательно, и более прочной фиксацией загрязнений на поверхности частиц почвы. Соответственно, для достижения того же уровня очистки, что и для каолинита, необходимо увеличить объем промывного раствора.

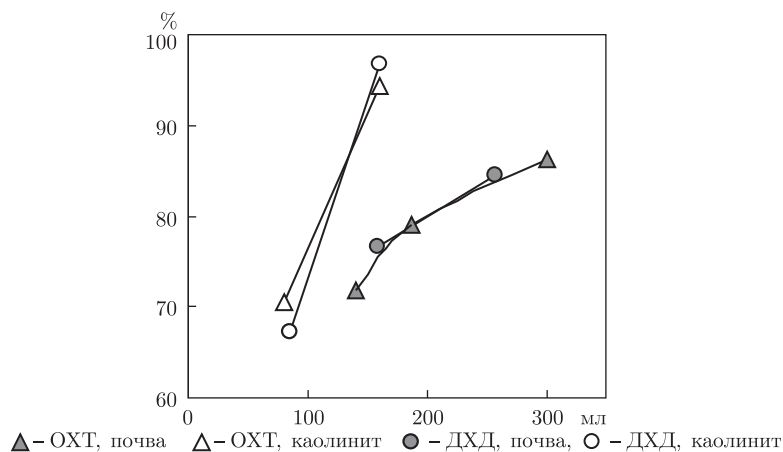


Рис. 3. Зависимость степени очистки загрязняющих веществ от объема электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую систему, при использовании Неонола AF-9-12. Напряженность поля 3 В/см

Таким образом, результаты исследований показали, что при использовании электрогидродинамического метода регулирования рН порового раствора обрабатываемой почвы, позволяющего обеспечить устойчивый электроосмотический поток промывного раствора, степень электрокинетической очистки может достигать 99% исходного содержания хлорорганических соединений. При этом на эффективность обработки оказывает влияние совокупность различных факторов: напряженность электрического поля и время проведения, определяющие энергозатраты, характеристики очищаемой почвы и концентрация используемого раствора ПАВ. Выбор оптимальных параметров обусловлен конкретными требованиями к проводимой очистке.

Цитированная литература

1. Reddy K. R. Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities // *Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics* / Eds. M. Manassero et al. – London: Taylor & Francis Group, 2013. – P. 131–147.
2. Yeung A. T., Gu Y.-Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – **195**. – P. 11–29.
3. López-Vizcaíno R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. A. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment // *Separ. Purif. Technol.* – 2012. – **88**. – P. 46–51.
4. Albergaria J. T., Alvim-Ferraz M., Delerue-Matos C. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction // *J. Environ. Manag.* – 2012. – **104**. – P. 195–201.
5. Romantschuk M., Sarand I., Petänen T. et al. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches // *Environ. Pollut.* – 2000. – **107**, No 2. – P. 179–185.
6. Falciglia P. P., Giustra M. G., Vagliasindi F. G. A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – **185**. – P. 392–400.
7. Pazos M., Rosales E., Alcántara T. et al. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – **177**. – P. 1–11.
8. Gomes H. I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A. B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies // *Chemosphere*. – 2012. – **87**. – P. 1077–1090.

9. *Acar Y. B., Alshawabkeh A. N.* Principles of electrokinetic remediation // Environ. Sci. Technol. – 1993. – **27**. – P. 2638–2647.
10. *Тихомолова К. П.* Электроосмос. – Ленинград: Химия, 1989. – 247 с.
11. *Лысенко Л. Л., Мищук Н. А., Боровицкий Н. Ю., Рында Е. Ф.* Электроосмотическое обезвреживание тонкодисперсных глинистых материалов // Укр. хим. журн. – 2015. – **81**, № 4. – С. 110–115.
12. *Тарасевич Ю. И.* Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // Химия и технология воды. – 1998. – **20**. – С. 42–51.
13. *Saichek R. E., Reddy K. R.* Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil // Chemosphere. – 2003. – **51**. – P. 273–287.
14. *Shen Z., Chen X., Jia J. et al.* Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes // Environ. Pollut. – 2007. – **150**. – P. 193–199.
15. *Lysenko L. L., Mishchuk N. A., Rynda E. F.* Intensification of the electroosmotic flow of aqueous solutions in concentrated disperse systems // J. Water Chem. Tech. – 2011. – **33**. – P. 140–146.

References

1. *Reddy K. R.* Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, Eds. M. Manassero et al., London: Taylor & Francis Group, 2013: 131–147.
2. *Yeung A. T., Gu Y.-Y.* J. Hazard. Mater., 2011, **195**: 11–29.
3. *López-Vizcaíno R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. A.* Separ. Purif. Technol., 2012, **88**: 46–51.
4. *Albergaria J. T., Alvim-Ferraz M., Delerue-Matos C. J.* Environ. Manag., 2012, **104**: 195–201.
5. *Romantschuk M., Sarand I., Petänen T. et al.* Environ. Pollut., 2000, **107**, No 2: 179–185.
6. *Falciglia P. P., Giustra M. G., Vagliasindi F. G. A. J.* Hazard. Mater., 2011, **185**: 392–400.
7. *Pazos M., Rosales E., Alcántara T. et al.* J. Hazard. Mater., 2010, **177**: 1–11.
8. *Gomes H. I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A. B.* Chemosphere, 2012, **87**: 1077–1090.
9. *Acar Y. B., Alshawabkeh A. N.* Environ. Sci. Technol., 1993, **27**: 2638–2647.
10. *Тихомолова К. П.* Electroosmosis, Leningrad: Himiya, 1989 (in Russian).
11. *Lysenko L. L., Mishchuk N. A., Borovitskii N. Yu., Rynda O. F.* Ukr. Chem. J., 2015, **81**, No 4: 140–146 (in Ukrainian).
12. *Tarasevich Yu. I.* Himiya i tehnologiya vodyi, 1998, **20**: 42–51 (in Russian).
13. *Saichek R. E., Reddy K. R.* Chemosphere, 2003, **51**: 273–287.
14. *Shen Z., Chen X., Jia J. et al.* Environ. Pollut., 2007, **150**: 193–199.
15. *Lysenko L. L., Mishchuk N. A., Rynda E. F.* J. Water Chem. Tech., 2011, **33**: 140–146.

Поступило в редакцию 09.09.2015

Л. Л. Лисенко, Н. О. Міщук, О. Є. Шен, О. Ф. Ринда

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: lysenko_ll@yahoo.com

Електрокінетичне очищення тонкодисперсних глинистих ґрунтів, забруднених хлороорганічними сполуками

Досліджено закономірності електроосмотичного видалення хлороорганічних сполук з модельного та реального ґрунтів при різних параметрах проведення процесу. Показано, що створення умов, які забезпечують стабільне електроосмотичне перенесення розчину поверхнево-активної речовини, що вводиться в оброблюваний ґрунт, дає можливість перевести гідрофобні органічні сполуки у водорозчинну форму з подальшим їх ефективним виносом із зони очищення.

Ключові слова: гідрофобні органічні сполуки, поверхнево-активні речовини, рН порового розчину, електрокінетичний потенціал, електроосмос.

L. L. Lysenko, N. A. Mishchuk, A. E. Shen, E. F. Rynda

A. V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: lysenko_ll@yahoo.com

Electrokinetic decontamination of fine clay soils polluted with organochlorine compounds

The research of regularities of the electroosmotic removal of organochlorine compounds from the model and real soils with different parameters of the process is carried out. It is shown that the creation of conditions, ensuring a stable electroosmotic transport of a surfactant solution introduced into the treated soil, allows the transfer of hydrophobic organic compounds in the water-soluble form with their subsequent efficient removal from the decontamination zone.

Keywords: hydrophobic organic compounds, surfactants, pore solution pH, electrokinetic potential, electroosmosis.