

УДК 504.062.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ИНЖИНИРИНГ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

© 2020 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2,*}, Н. С. Шулаев², В. В. Пряничникова²

Поступило 27.09.2019 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принято к публикации 04.03.2020 г.

Разработаны физико-химические и технологические основы нового энергоэффективного электрохимического процесса очистки грунтов от нефти и нефтепродуктов, который не требует проведения вспомогательных земляных работ и использования специальных химических реагентов. Экспериментально-теоретически выявлены закономерности снижения содержания нефтепродуктов в очищаемых грунтах различного типа при пропускании через них токов малой величины. Для инженерно-аппаратурной реализации нового электрохимического процесса очистки грунтов предложена схема оригинальной установки с размещением электродов на обрабатываемом участке, позволяющая снизить сопротивление между электродами. Разработана методика технико-экономических расчетов по определению энергозатрат для установки очистки нефтезагрязненных грунтов; количества электродов и напряжения в зависимости от свойств грунта, площади и глубины загрязнения, параметров электродов и требуемой степени очистки. Выполнен анализ почв до и после очистки.

Ключевые слова: электрохимический процесс, заряд, почва, нефтепродукты, напряжение, очистка

DOI: 10.31857/S2686953520020053

В связи с тем, что разработка нефтяных и газовых месторождений приводит к загрязнению почв нефтью, пластовыми водами и другими химическими веществами, актуальной является проблема научно-обоснованного инжиниринга физико-химических процессов очистки грунтов. Одним из направлений решения этой проблемы является инжиниринг электрохимических процессов очистки нефтезагрязненных почв на основе пропускания постоянного электрического тока при низком напряжении для реализации электрохимического процесса очистки, обеспечивающего существенное уменьшение исходной концентрации загрязняющих грунт нефтепродуктов и восстановление свойств очищаемых почв.

В последние годы комплексные электрохимические и физико-биологические процессы очистки среды промышленных зон и точечной очистки городских территорий от органических соединений, хлоруглеводородных растворителей и метал-

лов широко разрабатываются как в Российской Федерации [1–4], так и за рубежом [5–9].

В статье приведены результаты экспериментально-теоретического инжиниринга нового энергоэффективного электрохимического процесса очистки почв от нефтесодержащих загрязнений, основанного на пропускании постоянного электрического тока небольшой величины через загрязненные участки грунта и отличающегося отсутствием выемки и транспортирования больших объемов исходного загрязненного грунта, а также не требующего применения специальных химических реагентов и создания особых микроклиматических условий, что позволяет осуществлять эффективную очистку глубоких грунтовых слоев от химических загрязнений непосредственно на месте загрязнения при низких удельных энергозатратах на новых мобильных электрохимических установках с системой защиты атмосферного воздуха от вредных выбросов.

Предметом научного исследования явилось экспериментально-теоретическое определение зависимости изменения концентрации загрязняющих нефтепродуктов в различных видах очищаемых грунтов (суглинков, глина, песок) от величины пропущенного через грунт электрического заряда и времени.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Стерлитамак, Россия

*E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

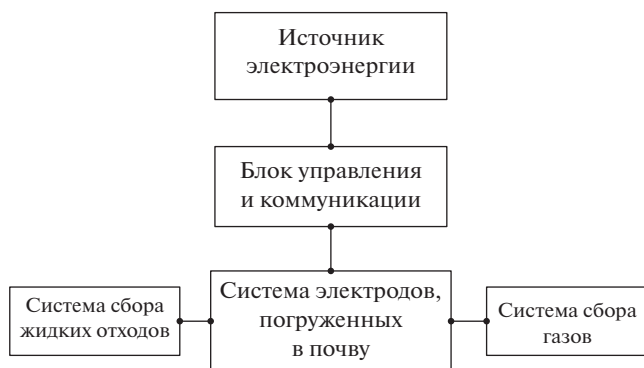


Рис. 1. Упрощенная блок-схема установки электрохимической очистки грунта.

Авторами предложена научно обоснованная методика экспериментально-теоретического инжиниринга нового электрохимического процесса очистки грунтов, состоящая из следующих пяти этапов.

Этап 1. Проведение экспериментальных исследований на специальной лабораторной установке (см. рис. 1).

При выполнении исследований в электрохимическую ячейку необходимо поместить навеску модельного загрязненного грунта, по которому пропускается постоянный электрический ток различной величины при варьировании времени обработки.

Модельный грунт готовят в соответствии с составом почвы, отобранной с разлива на месте добычи нефти, содержащей не только нефть, но и сопутствующие пластовые воды (начальная концентрация нефти изменяется от 1100 до 11000 мг/кг почвы, содержание высокоминерализованных пластовых вод составляло 408.9 г/кг).

Этап 2. Мониторинг изменения величины напряжения в электрохимическом процессе очистки грунта через определенные интервалы времени для получения вольт-амперной характеристики и расчета удельного сопротивления очищаемого грунта.

Этап 3. Определение изменения массового содержания нефтепродуктов в очищаемом грунте с применением метода инфракрасной спектроскопии. Определение величины предельного удельного электрического заряда электрообработки грунта и выявление основных закономерностей протекания электрохимического процесса на основе анализа зависимостей уменьшения концентрации нефтепродуктов в очищаемых грунтах от величины пропускаемого электрического заряда.

Этап 4. Экспериментальное определение изменения характеристик очищаемых почв: содержание общего органического вещества в составе гумуса, количество хлорид-ионов, плотность и

влажность грунта, а также электрическая проводимость водной вытяжки для выявления потенциальной возможности вторичного загрязнения в результате электрохимических процессов.

Этап 5. Выполнение расчетов технико-энергетических характеристик, определение закономерностей снижения концентрации нефтепродуктов. Разработка схемы оптимального размещения электродов на установке с использованием специальной системы предотвращения загрязнения атмосферного воздуха.

Разработка и исследование нового энергоэффективного электрохимического процесса очистки почв, выполненные по предложенной экспериментально-теоретической методике инжиниринга, позволили получить следующие основные результаты.

На **этапе 1** проведена электрохимическая обработка грунтов, загрязненных нефтью и пластовыми водами. В ходе экспериментов плотность постоянного электрического тока изменялась в интервале от 42.55 до 340.43 А/м², а время обработки – от 30 до 300 мин. Количество электричества (электрический заряд), пропущенного через грунт, изменялось в интервале от 0 до 20 МКл на килограмм нефтепродуктов.

На **этапе 2** показано, что при относительно высоком содержании водно-солевого раствора (20–40% от общей массы грунта), содержащего (мг/кг): 86000 NaCl, 10500 CaCl₂, 5200 MgCl₂, 4000 Na₂SO₄, 400 NaHCO₃, удельное электрическое сопротивление различных грунтов отличается незначительно.

Раствор солей выступает в роли электропроводящей среды и нивелирует влияние почвенных характеристик. При снижении содержания раствора электролитов удельное сопротивление почв зависит от их физико-химического состава и природно-климатических условий.

На **этапе 3** было показано, что эффективность очистки в глинистом грунте составляет 84.5%, в суглинках (в т.ч. чернозем с разлива) – от 75 до 77.1%, в песке – 69%. Такая закономерность объясняется различными физико-химическими характеристиками грунтов, такими как дисперсность, содержание токопроводящих микрокомпонентов и т.д.

На **этапе 4** было установлено, что электрохимическая обработка грунта при малой величине плотности тока, существенно снижающая количество нефтепродуктов в почве, не вызывает значительного изменения количества общего органического вещества почвы, т.е. не ухудшает ее плодородных свойств (рис. 2).

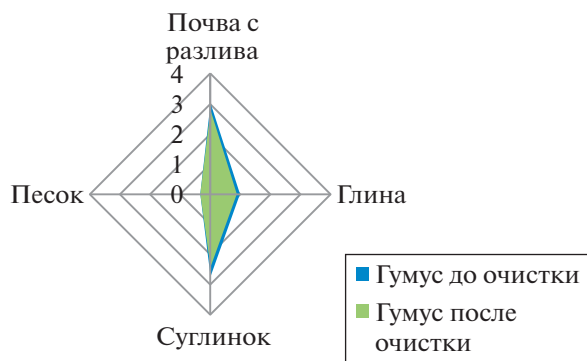


Рис. 2. Содержание органического вещества (гумуса) в почве до и после очистки (%).

Определение содержания хлорид-ионов в водной вытяжке из почвы показало снижение концентрации более чем в 2 раза (рис. 3).

Анализ показал, что происходит незначительное уплотнение обрабатываемой почвы из-за испарения влаги. Увеличение плотности тока при обработке может привести к дальнейшему уплотнению почвы и потребует проведения мероприятий по улучшению структуры поверхностного почвенного слоя (механической обработки, в том числе рыхления, временного посева трав-мелиорантов). Влажность уменьшается в 1.5–4 раза, электропроводность – примерно в 6 раз. Снижение влажности является положительным эффектом на почвах с повышенным увлажнением, например, на заболоченной территории. Уменьшение электропроводности свидетельствует о снижении содержания солей, что представляется актуальным на высокоминерализованных (засоленных) почвах, позволяя улучшить их агротехнические свойства.

Таким образом, разработанный новый электрохимический процесс снижает токсичные свойства загрязненного грунта за счет уменьшения содержания нефтепродуктов и минеральных солей, в том числе хлорид-ионов, делая почву более пригодной для восстановления растительных микросообществ.

Как показал расчет технико-энергетических характеристик, проведенный на этапе 5, определяющим параметром электрохимического процесса является величина пропускаемого через нефтезагрязненный грунт электрического заряда.

Установлено, что при пропускании через загрязненную почву электрического заряда, превышающего определенную величину, остаточная концентрация нефтепродуктов практически не меняется. Определены предельные величины удельного заряда (Кл) и энергозатраты (МДж/кг) на 1 кг нефтепродуктов для изучавшихся грунтов: для глины – 0.63×10^7 и 28.98; для суглинка – 0.93×10^7 – 0.96×10^7 и 45.29; для песка – 1.34×10^7 и 59.9.

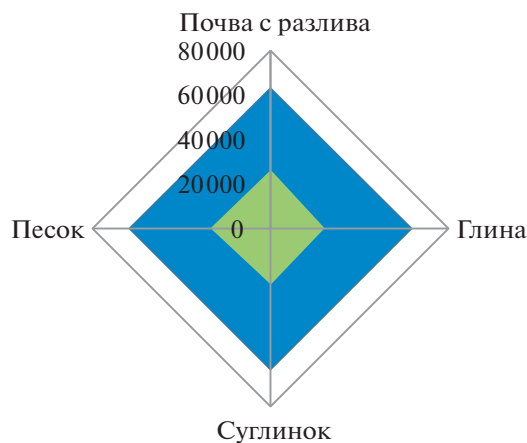


Рис. 3. Содержание Cl-ионов в водной вытяжке до и после очистки (мг/л).

Предельный удельный электрический заряд, пропускаемый через загрязненный грунт за время t , при достижении которого концентрация нефтепродуктов в очищаемой почве практически не

меняется, $q_{уд} = \frac{\int I(t)dt}{m_n}$, где m_n – масса нефтепродуктов, удаленных из почвы, кг.

В ходе проведения исследования установлено, что предельные величины удельного заряда определяются свойствами нефтезагрязненного грунта и начальной концентрацией нефтепродуктов.

Для всех видов исследуемых грунтов (глина, песок и две разновидности суглинка) разной степени загрязнения (от 1100 до 11000 мг нефтепродуктов/кг почвы) установлена экспоненциальная зависимость снижения концентрации нефтепродуктов в грунте от количества пропущенного заряда:

$$C(t) = C_{max} \left[(1 - b)e^{-\alpha \int I(t)dt} + b \right], \quad (1)$$

$$\alpha = 3 \dots 5 \times 10^{-3} \text{ Кл}^{-1}, \quad b = 0.1 \dots 0.35, \quad (2)$$

где $C(t)$ – концентрация нефтепродуктов в момент времени t , мг/кг; C_{max} – начальная концентрация нефтепродуктов, мг/кг; α и b – коэффициенты, зависящие от типа почвы.

При реализации нового электрохимического процесса очистки в полевых условиях для уменьшения энергозатрат предложено “шахматное” размещение цилиндрических катодов и анодов параллельными рядами, что позволило создавать в межэлектродном пространстве близкое к однородному электрическое поле.

Как показывают расчеты, зависимость тока анода от удельного сопротивления грунта ρ и геометрических размеров определяется соотношением:

$$I \approx \frac{2\pi H}{\rho \ln \frac{L}{R}} U, \quad (3)$$

где R – радиус цилиндрических электродов; L – расстояние между ними; H – глубина погружения; U – напряжение.

Число ячеек, необходимых для обработки участка площадью S , составляет $S/4L^2$, а количество анодов $S/2L^2$. Суммарный ток I_s между электродами установки составит $\frac{\pi SH}{L^2 \rho \ln \frac{L}{R}} U$.

Энергозатраты на электрохимическую очистку загрязненного участка:

$$W_s = I_s U t = \frac{\pi SH U^2 t}{L^2 \rho \ln \frac{L}{R}}, \quad (4)$$

где $t \approx \frac{5}{\alpha I_s}$ – время обработки участка.

Для обеспечения экологической безопасности электрохимического процесса очистки грунтов предложено применять специальные системы защиты атмосферного воздуха от загрязнений испарениями газообразных продуктов на основе использования технологий экранирования и специального газоотводного оборудования.

Проведенные исследования показали высокую энергоэффективность и экологическую безопасность нового электрохимического процесса очистки почвы от нефтяных загрязнений. Основным преимуществом нового электрохимического процесса является то, что он не требует затрат на проведение земляных работ, использование химических реагентов и др.

Авторами разработан метод расчета энергетических затрат для установки электрохимической очистки нефтезагрязненных грунтов, позволяющий определять количество электродов, величину электрического тока между ними и напряжения в зависимости от свойств грунта, площади, глубины загрязнения обрабатываемого участка, геометрических параметров электродов и требуемой степени очистки.

Доказано, что новый электрохимический процесс очистки загрязненного грунта при малом напряжении обеспечивает снижение токсичности грунтов до малоопасного значения и не оказывает негативного влияния на характеристики почв, сохраняя их плодородие.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев В.А.* Электрохимическая очистка грунтов от экотоксикантов: итоги и перспективы // Вестник Московского университета. Геология. 2008. № 1. С. 13–20.
2. *Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В. и др.* Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // ДАН. 2017. Т. 476. № 2. С. 166–169. <https://doi.org/10.7868/S0869565217260103>
3. *Мешалкин В.П., Колесников А.В., Коваленко В.С. и др.* Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов // ДАН. 2016. Т. 467. № 2. С. 185–187. <https://doi.org/10.7868/S0869565216080144>
4. *Мешалкин В.П., Колесников А.В., Милютин А.Д. и др.* Экспериментальные исследования межфазных явлений на инновационных углеродных наноматериалах в водных растворах электролитов // ДАН. 2017. Т. 474. № 5. С. 585–588. <https://doi.org/10.7868/S0869565217050139>
5. *Zhou W., Rajic L., Chen L., et al.* Activated carbon as effective cathode material in iron-free Electro-Fenton process: Integrated H₂O₂ electrogeneration, activation, and pollutants adsorption // *Electrochimica Acta*. 2018. № 296. P. 317–326.
6. *Doering F., Doering N., et al.* Electrochemical remediation technologies for soil, sediment and ground water // *International Containment and Remediation Technology Conference and Exhibition, Florida*. 2001.
7. *Lynch R.* Electrokinetic Barriers for Preventing Groundwater Pollution // *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*. 2009. P. 335–357. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_115
8. *Rada E., Istrate I.* Analysis of Electro-Oxidation Suitability for Landfill Leachate Treatment through an Experimental Study // *Sewage and Landfill Leachate*. 2016. P. 149–172. <https://doi.org/10.1201/b20005-13>
9. *Ferrarese E., Andreottola G.* Application of Electrochemical Techniques for the Remediation of Soils Contaminated with Organic Pollutants // *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*. 2010.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ENGINEERING OF ENERGY EFFICIENT ELECTROCHEMICAL PROCESS OF SOIL CLEANING FROM OIL POLLUTION

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{a,b,#}, N. S. Shulayev^b, and V. V. Pryanichnikova^b

^a D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

^b Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, Russian Federation

[#]E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

The physico-chemical and technological bases of the new energy-efficient electrochemical process for cleaning soils from oil, oil products and highly mineralized reservoir water, which does not require soil excavation and transportation and the use of special chemicals, have been developed. Experimentally and theoretically revealed patterns of reducing the content of polluting oil products in soils of various types during the small voltage passing. The optimal amount of electricity for the effective removal of various types of pollution was required. For the implementation of a new electrochemical soil cleaning process a scheme of an original installation with placement of electrodes in the soil was proposed. It allows to reduce the resistance between the electrodes. The method of technical and economical calculations to determine energy costs of the electrochemical installation for cleaning oil-contaminated soils; the number of electrodes, the voltage depending on the properties of the soil, the area, the depth of contamination of the soil to be treated, the parameters of the electrodes and the required degree of cleaning was developed. The analysis of the soil properties before and after the soil cleaning was carried out.

Keywords: electrochemical process, charge, soil, oil products, voltage, cleaning