

## Електрохімічне очищення ґрунтів від вуглеводневих забруднень

Г.А. Ляшенко<sup>1</sup>, І.А. Черепньов<sup>2</sup>, Н.В. Полянова<sup>3</sup>

Державний біотехнологічний університет (м.Харків, Україна)  
email: <sup>1</sup> lyashgen@gmail.com, <sup>2</sup> voenpred314@ukr.net, <sup>3</sup> nadvladpol@gmail.com;  
ORCID: <sup>2</sup> 0000-0003-2421-6503

Найважливішим науково-практичним завданням у галузі екологічної безпеки є розробка та вдосконалення методів очищення та відновлення забруднених ґрунтів. У вітчизняних джерелах в основному аналізується вміст у ґрунті потенційно токсичних мікроелементів (Cd, Hg, As), контроль за накопиченням важких металів у ґрунті та рослинах, способи детоксикації важких металів, технічно накопичених у ґрунті. Одним з ефективних та економічно доцільних методів є електрохімічне очищення, яке не потребує використання дорогих хімічних реагентів та екскавації ґрунту. Методи електрохімічного очищення ґрунтів від забруднюючих речовин достатньо широко досліджуються та впроваджуються в багатьох країнах. Подібні технології використовуються у Сполучених Штатах Америки, західноєвропейських країнах, Японії та Китаї. В Україні діють лише окремі організації, що проводять відновлення ґрунтів за допомогою електричної обробки. Широкомасштабні випробування технології електрохімічної очистки ґрунтів під назвою Lasagna проводились фірмами «Montana», «Duron», «General Electric». У ґрунті паралельно очищуваній зоні розміщувались ряди електродів. Однак при цьому потрібно враховувати нерівномірність забруднення різних ділянок ґрунту. У статті розглядаються особливості організації та технічного оснащення електрохімічного очищення нерівномірно забруднених ґрунтів під час використання джерела електричної енергії постійного струму, розглянутий метод розрахунку конструктивних параметрів відповідної установки, розглянута конструкція електродної пари для очищення нерівномірно забруднених ґрунтів. Ефективне очищення нерівномірно забрудненого ґрунту при використанні заданої напруги можливе за рахунок застосування різнорозмірних електродів. Для кожного виду ґрунту необхідна для очищення величина електричного заряду визначається концентрацією забруднювача. Розміщення катодів та анодів паралельними батареями та з'єднання їх індивідуальними шинами є дієвим та енергозберігаючим рішенням, оскільки в міжелектродному просторі створюється електричне поле, близьке до однорідного, що дозволяє знижувати міжелектродний опір середовища.

**Ключові слова:** нафтозабруднений ґрунт, концентрація нафтопродуктів, електричний заряд, електрохімічне очищення, відновлення ґрунтів

Господарська діяльність людини завжди була пов'язана з впливом на довкілля. Розвиток хімічної та інших галузей промисловості, який прискорюється, широке застосування викопної сировини, розширення використання різних видів транспорту, в першу чергу автомобільного, супроводжуються надходженням в навколишнє середовище великих кількостей різних хімічних сполук. Це змушує зважати на можливість виникнення несприятливих наслідків: порушення нормальної життєдіяльності біосфери, зміна клімату, зниження врожайності сільськогосподарських культур, погіршення здоров'я населення.

Захисту навколишнього середовища від зростаючої дії хімічних речовин антропогенного характеру приділяється все більша увага у всьому світі. У нашій країні та за кордоном видаються природоохоронні закони, розробляються безвідходні технологічні процеси, впроваджуються системи замкнутого водообігу, будуються споруди для уловлювання та очищення газів, комунальних та промислових стоків тощо.

В основі всіх заходів щодо запобігання чи зниження забруднення навколишнього середовища лежить контроль за вмістом шкідливих речовин [1]. Необхідний контроль для отримання інформації щодо рівню забруднення, а також щодо джерел викидів, причин та факторів, які визначають забруднення. На підставі контролю показників забрудненості навколишнього середовища, зокрема ґрунту, розробляються методики ефективного очищення навколишнього середовища.

Аналіз літератури [2] показав, що дослідження якості ґрунтів в основному стосувалося аналізу потенційно токсичних мікроелементів, контролю за накопиченням важких металів у ґрунті та рослинах, способів детоксикації важких металів, техногенно накопичених у ґрунті.

Тим не менш, при експлуатації магістральних нафтопродуктопроводів існує імовірність виникнення аварійних ситуацій, наслідком яких може стати нафтове забруднення ґрунтів. У зв'язку з цим значущим науково-практичним завданням у галузі екологічної безпеки системи трубопроводів-

ного транспорту є розробка та вдосконалення методів очищення та відновлення нафтозабруднених ґрунтів. Подібних методів очищення ґрунтів за останні роки запропоновано було багато. Це механічні, фізико-хімічні, біологічні методи.

Перспективним методом у цьому ряду є електрохімічне очищення, що не вимагає застосування дорогих хімічних реагентів і дозволяє обробляти ґрунт по всій глибині забруднення без порушення його структури, екскавації та транспортування.

У статті розглядається спосіб організації та технічного оснащення електрохімічного очищення нафтозабруднених ґрунтів, описаний у [3]. Мета: підвищити ефективність очищення з урахуванням нерівномірності забруднення ґрунтів за рахунок зміни напруженості електричного поля при використанні джерела електричної енергії.

Метод електрохімічного очищення полягає в наступному: на необхідну глибину в ґрунт занурюються електроди (католи та аноди), на які подається постійна напруга. Очищення здійснюється за допомогою перенесення забруднюючих речовин під дією електричного струму (електрокінетичні явища) та окисно-відновних реакцій. При електрохімічній обробці ґрунтово-пориста водна система виступає як електрохімічний осередок, в якому відбуваються окислювально-відновні реакції, що призводять до часткового або повного окислення забруднюючих речовин. Електрохімічно індуквані процеси окислення включають пряме анодне окислення та непряме окислення за участю пероксиду водню, що утворюється, зокрема, шляхом відновлення  $O_2$  на катоді:  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ . Оскільки ґрунти, як правило, містять значну кількість заліза, пероксид водню бере участь у реакції Фентона, в результаті якої утворюється гідроксильний радикал (ОН), який також активно окислює вуглеводні [3].

Видалення нафтових забруднень за рахунок електроокислювальних процесів відбувається при відносно низьких міжелектродних напругах (до 6-8 В), що задовольняє вимогам безпечного впливу на людину та середовище (напруга до 12 В за несприятливих умов, наприклад, високої вологості).

Розливи пластових вод, які часто супроводжують нафтове забруднення ґрунтів, забезпечують досить високу електропровідність ґрунту, що підвищує ефективність електрохімічної обробки [5].

Результати лабораторних досліджень з електрохімічного очищення нафтозабруднених ґрунтів докладно описані у роботах [3-5]. Моделювалися умови розливу, що передбачають забруднення нафтопродуктами та висококомінералізованими пластовими водами. Модельний ґрунт на основі суглинку, глини та піску містив від 1,1 до 11,0 г/кг нафтопродуктів та 408,9 г/кг розчину солей. Забруднений ґрунт поміщався в електрохімічний осередок з електродами, що забезпечують

щільність струму в інтервалі  $40 < < 350 \text{ A/m}^2$ , час обробки варіювався від 30 до 90 хв.

У ході досліджень було встановлено, що зниження концентрації нафтопродуктів становило в глині  $\approx 84\%$ , у суглинках  $\approx 75\%$ , у піску  $\approx 69\%$  [5]. При цьому для кожного виду ґрунтів було визначено величину питомого заряду електрообробки, яка забезпечила отримання зазначених результатів: для глини –  $0,63 \cdot 10^7$ , для суглинку –  $0,93 \cdot 10^7$ , для піску –  $1,34 \cdot 10^7 \text{ Кл/кг}$  [5].

При застосуванні даного методу на практиці потрібно враховувати неоднаковий рівень забруднення різних ділянок ґрунту. Забезпечення ефективного електрохімічного очищення нерівномірно забруднених зон можливе за наявності кількох джерел електроенергії або у разі використання одного джерела шляхом зміни міжелектродної напруги в залежності від концентрації забруднювача.

Одним з варіантів зменшення енерговитрат на обробку нерівномірно забрудненого ґрунту при заданій напрузі єдино джерела живлення є використання установки з електродами різного радіусу. Наведемо деякі методи розрахунку конструктивних параметрів функціонування такої установки.

З проведених досліджень [3] випливає, що ефективне очищення нерівномірно забрудненого ґрунту при використанні заданої напруги можливе за рахунок застосування різнорозмірних електродів. Необхідно, щоб радіус електродів у зоні підвищеної концентрації забруднення був більшим, ніж у решті області, і дотримувалася умова [5]:

$$\frac{R_{\Pi}}{R_0} \sim \frac{C_{\Pi}}{C_0}$$

де  $R_{\Pi}$  – радіус електродів у зоні підвищеного забруднення;  $R_0$  – радіус електродів у решті області;  $C_{\Pi}$  – концентрація забруднюючих речовин у зоні підвищеного забруднення;  $C_0$  – концентрація забруднюючих речовин в іншій ділянці.

Для кожного виду нафтозабрудненого ґрунту в такому разі необхідна величина електричного заряду  $Q$  визначатиметься концентрацією забруднювача:

$$Q = q_{\text{пит}} \cdot C,$$

де  $q_{\text{пит}}$  – величина заряду, необхідна для видалення 1 кг забруднень нафтою;  $C$  = кг нафтопродуктів /  $\text{m}^3$  ґрунту.

При заданій напрузі  $U$  між електродами час очищення визначатиметься величиною струму  $t \approx \frac{Q}{I}$ . Розмір струму між циліндричними електродами радіуса  $R$ , розташованими на відстані  $l$ , визначається співвідношенням:

$$I_1 = \frac{2\pi H U}{\rho \ln \frac{l}{R}}$$

де  $\rho$  – питомий опір ґрунту;  $H$  – глибина занурення електродів.

Для очищення ділянки площею  $S$  буде потрібно  $2S/l^2$  пар електродів. Отже, сумарна величина струму між електродами на ділянці площею  $S$  становитиме:  $I = 2 \frac{S}{l^2} I_1$ .

Таким чином, при заданій напрузі між електродами час обробки забрудненої ділянки визначається початковою концентрацією забруднювача  $C$  та обсягом очищуваного ґрунту  $V$ :

$$t = \frac{Cq_{\text{пит}} l^2 V}{4\pi SHU} \rho \ln \frac{l}{R}$$

З формули видно, що чим вище концентрація забруднювача, тим більше часу потрібно для очищення ґрунту. Якщо забруднення ділянок неоднорідне (тобто існують області з підвищеною концентрацією нафтопродуктів), то для зменшення часу обробки необхідно встановлювати на ці ділянки електроди з великим радіусом так, щоб дотримувалася умова:

$$C_{\Pi} \ln \frac{l}{R_{\Pi}} = C_0 \ln \frac{l}{R_0}$$

З цього випливає, що радіус електродів на ділянках із підвищеною концентрацією забруднювача визначатиметься за формулою:

$$R_{\Pi} = l \left( \frac{R_0}{l} \right)^{C_0/C_{\Pi}}$$

На рис.1 наведений графік відносного збільшення радіусу електрода в залежності від ступеню нафтозабрудненості в порівнянні з радіусом електрода у незабрудненій ділянці. Таке збільшення радіусу електродів на ділянках з підвищеною концентрацією нафтопродуктів дозволить при заданій напрузі зменшити час обробки і, отже, знизити енерговитрати на проведення електрохімічного очищення всієї ділянки.

При виборі електродів рекомендується використовувати сталеві труби як катоди та графітові стрижні як аноди, оскільки на поверхні даних матеріалів відбуваються окислювальні процеси. Катоди та аноди з'єднують окремими шинами (рис. 2). При подачі напруги між електродами в нафтозабрудненому ґрунті виникає електричний струм, частина молекул вуглеводнів під дією електрокінетичних явищ переміщується до катода у складі рідкої фази спільно з поровим розчином або пластовими водами, а інша частина піддається окисленню на аноді та у ґрунтового масиві. Окислювальні процеси супроводжуються виділенням газоподібних продуктів реакцій, які збираються для подальшого розподілу та утилізації. У зв'язку з цим встановлювані аноди повинні забезпечуватись газовідвідною арматурою, а катоди – арматурою для відведення електрофоретичного рідкого потоку.

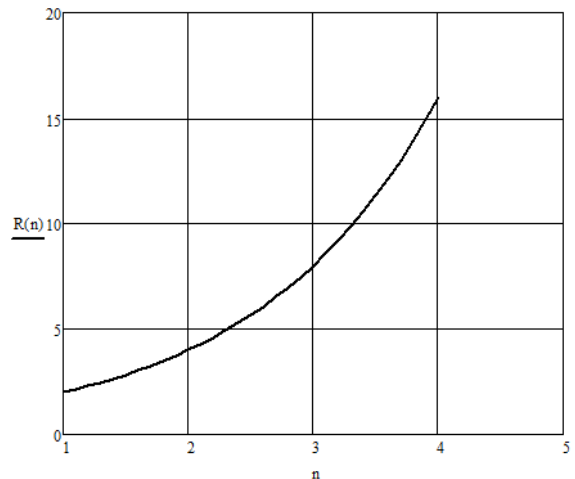


Рис. 1. Графік відносного збільшення радіусу електрода в залежності від ступеню забруднення,  $n = C_0/C_{\Pi}$

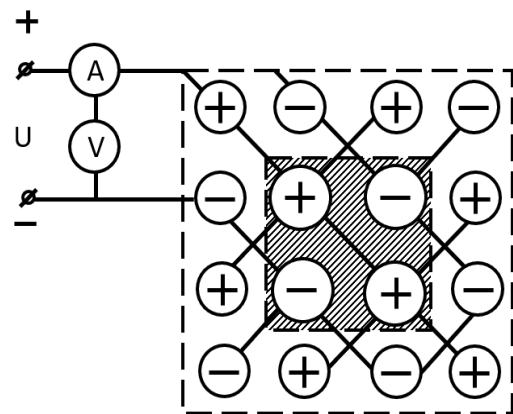


Рис. 2 Схема розміщення анодів і катодів в установці для електрохімічного очищення нерівномірно забруднених ґрунтів  
□ - зона забруднення ґрунту; ▨ - зона підвищеного забруднення ґрунту

Для виготовлення анодів рекомендується використовувати графіт, який дозволить інтенсифікувати електроокислювальні реакції. При цьому величина сили струму та напруга встановлюються, виходячи з необхідних ступеня очищення та часу обробки ґрунту. Загальна схема установки для електрохімічного очищення нерівномірно забруднених ґрунтів наведена на рис. 3.

Розглянута конструкція установки для електрохімічного очищення забруднених нафтою ґрунтів має такі основні переваги:

- забезпечення рівномірного очищення територій з різною концентрацією забруднення при використанні одного джерела електричної напруги;
- енергоефективність за високої продуктивності;
- простота монтажу, демонтажу та транспортування.

Розміщення катодів та анодів паралельними батареями та з'єднання їх індивідуальними шинами є дієвим та енергозберігаючим рішенням, оскільки в міжелектродному просторі створюється електричне поле, близьке до однорідного, що дозволяє знижувати міжелектродний опір середовища.

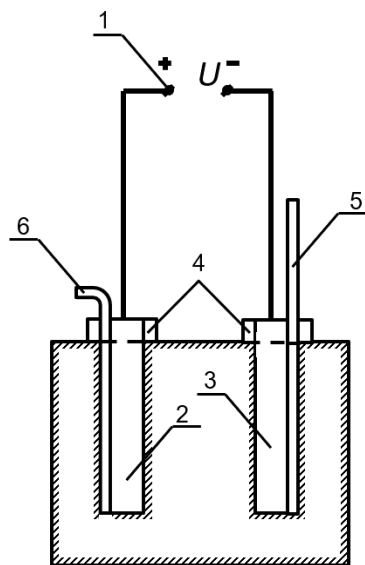


Рис. 3. Установа (електродна пара) для електрохімічного очищення нерівномірно забруднених ґрунтів: 1 – джерело живлення; 2 – катоді зі сталі; 3 – аноди з графіту; 4 – захисна кришка; 5 – арматура для відведення газоподібних продуктів окислення вуглеводнів; 6 – арматура для відведення електрофоретичного потоку, який містить нафтопродукти

Висновки. Запропонована установа може бути використана у разі виникнення для забезпечення рівномірного електрохімічного очищення ґрунтів, забруднених нафтою, нафтопродуктами та пластовими водами. Застосування цієї установи можливе також у складі комплексних заходів щодо ліквідації наслідків нафтових розливів після збирання основного обсягу забруднюючих речовин із поверхневого шару ґрунту.

#### Література:

1. Панева В. И. Метрологическое обеспечение государственного экологического контроля /

В. И. Панева // УРФУ: Аналитика и контроль, 1999. – № 2. – С. 55 – 65.

2. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / Підручник. За ред. Д. Мельничука, Дж. Хофмана, М. Городнього // К.: Арістей, 2004. – 488 с.

3. Шулаев Н. С. Электрохимическая очистка грунтов с различной концентрацией нефтяных загрязнений при использовании единого источника электрического напряжения / Н. С. Шулаев [и др.] // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов, 2020. – Т. 10. – № 6. – С. 674 – 680.

4. Пряничникова В. В. Изучение влияния материала электродов на эффективность электрохимической очистки отходов – нефтезагрязненных почв / В. В. Пряничникова [и др.] // Булатовские чтения: материалы IV Международной науч.-практ. конф. – Т. 5: Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности. – Краснодар: Издат. Дом «Юг», 2020. – С. 235-237.

5. Пряничникова В. В. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов / В. В. Пряничникова [и др.] // Булатовские сообщения, 2018. – Т. 53. – № 3. – С. 124 – 129.

#### References

1. Paneva, V., 1999. Metrologicheskoe obespechenie gosudarstvennogo jekologicheskogo kontrolja. *URFU: Analitika i kontrol*, (2), pp.55-65.

2. Mel'nichuk, D. and Hofman, D., 2004. *Jakist' rrun- tiv ta suchasni strategii udobrennja*. K.: Aristey, 488 p.

3. Shulaev, N., 2020. Jelektrohimičeskaja očištka gruntov s razlichnoj koncentraciej neftjanyh zagrjaznenij pri ispol'zovanii edinogo istočnika jelektрического naprjazhenija. *Nauka i tehnologii truboprovodnogo transporta nefti i nefteproduktov*, 10(6), pp.674-680.

4. Prjanichnikova, V., 2020. Izuchenie vlijanija materiala jelektrodov na jefektivnost' jelektrohimičeskoj očištki othodov – neftezagrjaznennyh pochv. V. V. Prjanichnikova [i dr.] // *Bulatovskie cht-enija: materialy IV Mezhdunarodnoj nauch.-prakt. konf.* – Т. 5: *Himicheskaja tehnologija i jekologija v neftjanoj i gazovoj promyšlennosti.*, 5, pp.235-237.

5. Prjanichnikova, V., 2018. Osobennosti jelektrohimičeskoj očištki razlichnyh tipov pochv ot nefteproduktov. *Butlerovskie soobshhenija*, 53(3), pp.124-129.

#### Аннотация

### Электрохимическое очищение почв от углеводородных загрязнений

Г.А. Ляшенко, И.А. Черепнев, Н.В. Полянова

Важнейшей научно-практической задачей в области экологической безопасности является разработка и усовершенствование методов очистки и восстановления загрязненных почв. В отечественных источниках в основном анализируется содержание потенциально токсичных микроэлементов (Cd, Hg,

As), контроль за накоплением тяжелых металлов в почве и растениях, способы детоксикации тяжелых металлов, технически накопленных в почве. Одним из эффективных и экономически целесообразных методов является электрохимическая очистка, не требующая использования дорогостоящих химических реагентов и экскавации почвы. Методы электрохимического очищения почв от загрязняющих веществ достаточно широко исследуются и внедряются во многих странах. Подобные технологии используются в США, западноевропейских странах, Японии и Китае. В Украине действуют только отдельные организации, которые проводят восстановление почв с помощью электрической обработки. Широкомасштабные испытания технологии электрохимической очистки почв под названием Lasagna проводились фирмами Montana, Dupon, General Electric. В почве параллельно очищаемой зоне размещались ряды электродов. Однако при этом следует учитывать неравномерность загрязнения разных участков почвы. В статье рассматриваются особенности организации и технического оснащения электрохимической очистки неравномерно загрязненных почв при использовании источника электрической энергии постоянного тока, рассмотрен метод расчета конструктивных параметров соответствующей установки, рассмотрена конструкция электродной пары для очистки неравномерно загрязненных почв. Эффективная очистка неравномерно загрязненной почвы при использовании заданного напряжения возможна за счет применения разноразмерных электродов. Для каждого вида почвы необходимая для очистки величина электрического заряда определяется концентрацией загрязнителя. Размещение катодов и анодов параллельными батареями и соединение их индивидуальными шинами является действенным и энергосберегающим решением, поскольку в межэлектродном пространстве создается электрическое поле, близкое к однородному, что позволяет снижать межэлектродное сопротивление среды.

**Ключевые слова:** нефтезагрязненная почва, концентрация нефтепродуктов, электрический заряд, электрохимическая очистка, восстановление почв

## Abstract

### Electrochemical purification of soils from hydrocarbon contaminations

G.A. Lyashenko, I.A. Cherepnev, N.V. Polianova

The most important scientific and practical task in the field of environmental safety is the development and improvement of methods for cleaning and restoring contaminated soils. Domestic sources mainly analyze the content of potentially toxic microelements (Cd, Hg, As), control over the accumulation of heavy metals in soil and plants, methods of detoxification of heavy metals technically accumulated in the soil. One of the most effective and economically viable methods is electrochemical cleaning, which does not require the use of expensive chemicals and soil excavation. Methods of electrochemical cleaning of soils from pollutants are widely studied and implemented in many countries. Similar technologies are used in the USA, Western European countries, Japan and China. In Ukraine, there are only separate organizations that carry out soil restoration using electrical processing. Large-scale tests of the Lasagna electrochemical soil cleaning technology were carried out by Montana, Dupon and General Electric. Rows of electrodes were placed in the soil parallel to the area being cleaned. However, in this case, it is necessary to take into account the unevenness of the pollution of different soil areas. The article discusses the features of the organization and technical equipment of electrochemical cleaning of unevenly contaminated soils using a direct current electric power source, the method of calculating the design parameters of the corresponding installation is considered, the design of an electrode pair for cleaning unevenly contaminated soils is considered. Effective cleaning of unevenly contaminated soil when using a given voltage is possible with the use of electrodes of different sizes. For each type of soil, the amount of electric charge required for cleaning is determined by the concentration of the pollutant. Placing cathodes and anodes with parallel batteries and connecting them with individual buses is an effective and energy-saving solution, since an electric field is created in the interelectrode space that is close to uniform, which makes it possible to reduce the interelectrode resistance of the medium.

**Keywords** oil-contaminated soil, concentration of oil products, electric charge, electrochemical cleaning, soil restoration

#### Бібліографічне посилання/ Bibliography citation: Harvard

Lyashenko, G., Cherepnev, I. and Polianova N. (2021). Electrochemical purification of soils from hydrocarbon contaminations. *Engineering of nature management*, (4(22)), pp. 123 - 127.

Подано до редакції / Received: 15.11.2021