

УДК 624.131: 504

В. А. Королев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГРУНТОВ ОТ ЭКОТОКСИКАНТОВ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Излагаются основные итоги десятилетних исследований закономерностей и факторов электрохимической очистки дисперсных грунтов от различных экотоксикантов (тяжелые металлы, нитраты, фенол, нефть и нефтепродукты, радионуклиды и др.), которые проводятся на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова с целью обособования и разработки эффективных промышленных технологий восстановления загрязненных территорий. Обсуждены дальнейшие перспективы использования метода электрохимической очистки грунтов.

Введение. С развитием индустриального общества в нарастающих масштабах происходит загрязнение природной, в том числе геологической, среды различными экотоксикантами. При этом природные процессы самоочищения геологической среды уже не справляются с загрязнениями; в результате происходит деградация экосистем, а в ряде случаев возникает зона экологического кризиса. В этой ситуации восстановление экосистем возможно лишь путем применения в промышленных масштабах технологий очистки геологической среды от загрязнений. Это научное направление, занимающееся обособованием рациональных методов очистки геологической среды от токсичных загрязнений и являющееся частью экологической геологии, автор предложил называть *геоэкологией* (греч. *Гей* — Земля, лат. *ригдо*, *ригс* — очищать) [Королев, 1998].

Среди разных методов очистки грунтов от загрязнений одно из ведущих мест занимает электрохимический метод, основанный на пропускании постоянного электрического тока через загрязненный грунт. За счет возникающих при этом процессов (электролиз, электроосмос, электрофорез, электромиграция и др.) из грунта удаляются токсичные компоненты.

Этот метод был известен относительно давно, однако его применение для очистки грунтов началось лишь со второй половины XX в., особенно интенсивно — в последней его четверти. В 1960-е гг. академик В. М. Прохоров изучал применение метода для очистки почв от радионуклидов. С начала 1980-х гг. в растущих масштабах стали выполняться работы по применению электрического поля для удаления из грунтов различных токсичных компонентов. Так, в Великобритании Дж. Эгард (1981) изучал вопросы электроудаления токсичных металлов из грунтов. В 1990-е гг. в США Р. Пробштейну, Р. Хиксу и А. Шапиро [Probst, Hicks, 1993; Shapiro, Probst, 1993] были выданы патенты на технологии электроосмотической очистки грунтов. С конца 1980-х гг. в Нидерландах благодаря работам Р. Лагемана и В. Пула [Lagemaat, Pool, 2001] электрохимическую очистку

стала применять коммерческая компания "Геоинтекс", а позже и компания "Holland Milieutechniek" для очистки массивов, загрязненных мышьяком и другими токсикантами. В 1990-е гг. ими был выполнен ряд успешных проектов в США, Европе, Австралии и Азии. Интенсивные исследования электрохимической очистки горных пород проводятся в Дании благодаря работам таких ученых, как Х. Хансен [Hansen et al., 1999], И. Кристенсен, Л. Оттозен и др. Были разработаны диалитные установки и применены диалитные схемы очистки загрязненных грунтов.

В настоящее время в ряде стран Западной Европы и Америки работают многочисленные фирмы, занимающиеся очисткой грунтов и восстановлением загрязненных территорий. Резкое увеличение числа успешно реализованных экологических проектов по электрохимической очистке загрязненных территорий наблюдалось с середины 1990-х гг. Так, голландская фирма "Tijlvoet Naik Environmental" до 1995 г. выполняла ежегодно всего по 1–2 таких проекта стоимостью от 75 до 600 тыс. евро. С 1996 по 2002 г. число успешно реализованных этой фирмой экологических проектов увеличилось до 10–30 в год, а их стоимость только в 2002 г. составила более 7 млн евро. В последние годы тенденция роста расходов за рубежом европейских стран на работы по экологической реабилитации и восстановлению загрязненных территорий сохраняется.

Однако в России финансирование работ экологической направленности, связанных с очисткой и восстановлением загрязненных территорий, продолжает существенно отставать от мирового уровня. В нашей стране пока работают лишь единичные коммерческие предприятия, занимающиеся очисткой загрязненных территорий, в том числе электрохимическими методами; отсутствует государственная программа экологической реабилитации и восстановления загрязненных территорий, хотя площадь последних в России весьма значительна. Остаются неразработанными многие теоретические и технологические

вопросы, связанные с электрохимической очисткой грунтов.

С середины 1990-х гг. широкоаппаратные лабораторные исследования закономерностей электрохимической очистки глинистых грунтов от тяжелых металлов (Cu, Pb, Cd, Zn и др.), нитратов и органических токсикантов (фенол, нефть, машинное масло и др.) выполнял автор с сотрудниками [Королев, 1998, 2001а,б, 2002, 2003; Королев, Бабакина, 2001; Королев, Самулина, 2004; Королев, Ситар, 2004а,б; Королев, Романюха, 2006; Кучеров, Королев, 2003, 2005; Королев, Некрасова, 1995, 1998; Kogolev, 2001; Kogolev, Babakina, Lazareva, 2001; Kogolev, Babkina, 2001; Kogolev, Babakina, Mitojan, 2001; Kogolev, Kuchelov, 2003] на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ. В частности, в 1996 г., по-видимому, впервые экспериментально был установлен факт передвижения нефти под действием электрического поля в водонефтенасыщенном грунте, что позволило говорить о потенциальной возможности очистки нефтезагрязненных грунтов. Основные результаты этих и других исследований, проведенных на кафедре за последние десятилетия (1998–2007), а также перспективы дальнейших исследований и рассматриваются в статье.

Методика и объекты исследований

В ходе исследований нами разработана методика электрохимической очистки грунтов от различных экотоксикантов. Лабораторное изучение электрохимической миграции загрязнителей проводилось в электроосмотических ячейках двух типов: первый предусматривает непоточный вариант эксперимента, второй — поточный, имитирующий “промычку” образцов и электрохимическое выщелачивание загрязнителя.

Методика испытаний в *непоточном варианте* состоит в следующем. Подготовленный образец грунта с нарушенной или естественной структурой с известным количеством внесенного в него изучаемого загрязнителя и заданной влажностью помещали в электроосмотическую установку и подключали к источнику постоянного электрического тока. Далее начинался процесс электрохимической очистки образца, который длился от 6–8 ч до нескольких суток. При этом отбирался образующийся электроосмотический фильтрат с токсикантом. После завершения очистки ток отключали, ячейку разбирали, образец разрезали на равные части по направлению пути электроосмотической фильтрации, в каждой из которых затем определяли конечное содержание загрязнителя и влажность. По этим результатам строили графики перераспределения концентрации загрязнителя в образце от анода к катоду, что позволяет судить о степени очистки образца грунта.

Испытания в *поточном варианте* мы проводили по аналогичной схеме, но с той лишь разницей, что в ячейке открытого типа со стороны анода подсоединяли сосуд с “промывочной” жидкостью — анолитом; а

со стороны катода из образца отбирали католит, обогащенный выщелоченным токсикантом.

В проведенных нами исследованиях по электрохимической очистке грунтов от различных экотоксикантов-загрязнителей в качестве объектов исследований использовались различные дисперсные грунты — от песков до тяжелых глин. Кроме того, изучались искусственные песчано-гелевые грунты, используемые в качестве защитных геохимических барьеров на пути миграции радиоактивных отходов (РАО). Всего было изучено около 25 видов наиболее распространенных дисперсных грунтов с разным возрастом, генезисом, минеральным составом и дисперсностью, включая и различные почвы. Среди последних изучались почвы наиболее распространенных в европейской части России 6 генетических типов — от торфяной и лесной до дерново-подзолистой и черноземной различных разновидностей.

Этот выбор обусловлен тем, что изученные грунты представляют собой основные типы наиболее распространенных дисперсных грунтов, подвергающихся наиболее интенсивному техногенному загрязнению на территории России.

У всех изучаемых грунтов, включая почвы, с помощью рентгеноструктурного анализа изучены химико-минеральный состав и засоленность; исследованы структурно-текстурные особенности: гранулометрический и микротрепегатный состав, макро- и микро-структура (последнюю изучали с помощью электронного микроскопа); кроме того, по общепринятым и стандартным методикам изучены комплексы физических и физико-химических свойств, включая адсорбционные параметры.

В качестве экотоксикантов-загрязнителей использовались и изучались наиболее распространенные типы веществ, очистка грунтов от которых имеет большое экологическое значение. Среди них нами изучены неорганические загрязнители — тяжелые металлы (Cu, Pb, Cd и др.), нитраты; органические загрязнители — нефть (несколько типов) и нефтепродукты, фенол, спирты; радиоактивные загрязнители (^{90}Sr и ^{137}Cs и их соли — имитаторы радионуклидов). Исследование очистки грунтов от радионуклидов проводилось нами совместно с сотрудниками НПО “Радеп” и ДОГС геологического факультета МГУ. В этих исследованиях участвовали В.В. Кучеров, Ю.Е. Бархатова и Е.В. Шевцова. В изучении электрохимической очистки грунтов от тяжелых металлов принимали участие бакалавры, студенты, магистры и аспиранты кафедры инженерной и экологической геологии О.А. Бабакина, М.А. Некрасова и В.В. Кучеров; очистки от фенола — О.А. Бабакина, Д.К. Иноземцева и Н.В. Самулина; очистки от нефти — М.А. Некрасова, А.Д. Токарчук, К.А. Ситар, О.В. Романюха и А.М. Абызова.

Количество тяжелых металлов в пробах грунтов определялось атомно-абсорбционным, рентгенодисперсным и фотоколориметрическим методами, нитратов и фенола — фотоколориметрическим и спек-

Изменение адсорбции органических веществ на исследуемых грунтах

Грунт	Органические вещества, адсорбция которых на грунте в присутствии меди	
	увеличивается	уменьшается
Каолинистая глина	Дифениламин, м-толуидин, фенол, пироталлол, резорцин, хинолин, фурфурол, бензальдегид, бензонитрил, нитрометан, нитробензол	А-нафтол, бензойная кислота, бензамид, 2-аминопиридин, 1,3-дигитробензол, дифенилосексид, ишол
Гидрослюдистая глина	Диметиламин, дифениламин, анлилин, а-нфтол, хинолин, пиридин, бензамид, фенол, п-нитробензальдегид, пнтробензол, акрилонитрил, дифенилосексид	Фурфурол, 2-аминопиридин
Моренный суглинок	А-нафтиламин, анлилин, пироталлол, хинолин, бензонитрил, бензамид, нитрометан, индол, фенол	П-кризол, резорцин, нитробензол, акрилонитрил, 2-аминопиридин, дифенилосексид
Флювиогляциальный песок	Пикалин, хинолин, фенол, фурфурол, нитробензол	Ишол, пиридин, бензальдегид, нитрометан

трофотометрическим, нефти и масла — термометрическим, а радионуклидов — атомно-абсорбционным и гамма-спектрометрическим методами.

Очистка грунтов от тяжелых металлов

Изучение электрохимической очистки грунтов от тяжелых металлов проводилось на различных глинистых грунтах нарушенной структуры. Были исследованы различные внутренние факторы глинистых грунтов (минеральный состав; дисперсность, влажность — плотность и др.), влияющие на эффективность их электрохимической очистки от ряда тяжелых металлов (Cu, Cd, Zn, Pb и др.). Одновременно изучались особенности сорбции этих тяжелых металлов в анализируемых грунтах.

Было установлено, что все перечисленные тяжелые металлы можно удалять из грунтов электрохимическим способом, так как в поле постоянного электрического тока они закономерно перемещаются от анода к катоду, удаляются из образца вместе с электроосмотическим фильтратом и частично восстанавливаются на электроде. Степень очистки глинистых грунтов от тяжелых металлов в зависимости от состава и состояния грунтов составляла от 30 до 70% и более [Королев, 2001а,б, 2003; Кучеров, Королев, 2003; Королев, Некрасова, 1998].

Выявлено влияние различных форм нахождения тяжелых металлов и особенностей их сорбции глинистыми грунтами на электрохимическую очистку грунтов от тяжелых металлов. Установлено, что электрохимическая очистка осуществляется не только путем удаления из грунта свободных подвижных форм тяжелых металлов, но и за счет мобилизации и удаления их обменных и сорбированных форм. Были исследованы особенности сорбции различных органических токсичных веществ — загрязнителей грунтов в присутствии тяжелых металлов (меди), влияющих на их поглощение грунтами [Королев, Бабакина, 2001; Королев, Вабакина, Митожан, 2001].

Эти исследования базировались на определении в грунтах потенциала ионизации — энергии, затрачиваемой на удаление электрона из электронейтрально-

го атома изучаемого вещества, а также резонансного потенциала грунта, т.е. потенциала ионизации, при котором наблюдается максимум адсорбции данного вещества. В грунте, содержащем одновременно тяжелые металлы и различные органические вещества, происходит адсорбция органических соединений, причем как на минеральных частицах грунта, так и на дополнительных адсорбционных центрах, созданных присутствующим тяжелым металлом. Были изучены резонансные потенциалы в присутствии меди в мономинеральных каолиновой и гидрослюдистой глинах, а также в полиминеральном моренном суглинке и мелкозернистом флювиогляциальном кварцевом песке при адсорбции широкого спектра различных органических веществ (таблица).

В целом в грунтах, насыщенных раствором меди, количество органических веществ-загрязнителей, у которых величина адсорбции возрастает, превышает количество веществ, величина адсорбции которых становится меньше (таблица). Следовательно, медь, сорбируясь на поверхности грунтов, создает дополнительные адсорбционные центры для органических веществ-загрязнителей, в результате чего величина их адсорбции повышается.

Среди внешних факторов, влияющих на очистку грунтов от тяжелых металлов, изучалось влияние режима процесса очистки (проточный или непроточный), времени и веществ-активизаторов. При этом установлено, что с увеличением длительности электрохимической обработки степень очистки глинистых грунтов от тяжелых металлов возрастает, однако существует оптимальный временной диапазон, в течение которого удаляется наибольшее количество тяжелых металлов. Этот диапазон зависит от типа и состава глинистого грунта.

Установлено также, что в проточном режиме степень электрохимической очистки глинистых грунтов от тяжелых металлов существенно увеличивается. Этот факт позволяет рекомендовать для промышленного применения именно проточный вариант очистки. Выявлены и вещества — активизаторы электрохимической очистки глинистых грунтов от ионов меди. Их присутствие в грунте за счет модифи-

кации параметров двойного электрического слоя (ДЭС) и центров адсорбции грунта в ряде случаев может существенно увеличить эффективность электрохимической очистки грунта. Кроме того, с их помощью можно регулировать pH порового раствора грунта, добываясь требуемого состояния. В качестве веществ — активаторов очистки в проточном варианте можно рекомендовать нитрат натрия, олигохитозан (полисахарид) и глицерин. Так, если без веществ активаторов очистка каолиновой глины от меди составляла всего 30%, то в присутствии глицирина она достигла почти 70%, а в присутствии нитрата натрия — 50%.

Очистка грунтов от нитратов

Возможности электрохимической очистки грунтов от нитратных соединений изучались на каолиновой глине, содержащей нитрат натрия в количестве, превышающем предельно допустимую концентрацию (ПДК) для почв в несколько раз.

В результате установлено, что при наложении постоянного электрического тока на глинистый грунт, содержащий нитраты, происходит движение ионов NO_3^- от катода к аноду. Причины удаления NaNO_3 из грунта — электроосмотический перенос, а также электромиграция.

С ростом исходной влажности грунта эффективность его очистки от нитратов возрастает. Так, при исходной влажности ($W_{\text{исх}}$) глинистого грунта, равной 70%, перераспределение нитратного загрязнения по длине образца происходит эффективнее, чем при $W_{\text{исх}} = 30\%$. При повышенной влажности образца грунта от нитратного загрязнителя илет более полно, а при $W_{\text{исх}} = 30\%$ остаточная концентрация загрязнителя после эксперимента была лишь немного меньше начального уровня. Миграционная способность нитратов при влажности грунта 50% характеризуется средними значениями. Длительность проведения электрохимической очистки образцов каолиновой глины при разной исходной влажности была одинакова.

В качестве активатора очистки грунта от нитратов исследовано влияние щелочи, добавка которой изменяет pH порового раствора грунта и его физико-химическую обменную способность, модифицирует ДЭС. Установлено, что в присутствии щелочи ионы нитратов мигрируют по направлению к катоду, поскольку часть их, очевидно, двигается вместе с ионами натрия. Максимальная степень очистки достигается в анодной зоне, а минимальная — в катодной, тогда как в эксперименте без добавления щелочи наибольшая степень очистки была характерна для катодной зоны и наименьшая — для анодной. Общая степень очистки образца в щелочных условиях составляет почти 80%, что почти на 1/4 выше, чем в эксперименте без щелочи.

В проточном режиме (промывка водой) за счет постоянного подтока воды удалось повысить степень

очистки грунта на 17—20% по сравнению с непроточными условиями.

Очистка грунтов от нефти и нефтепродуктов

За прошедшее десятилетие нами выполнен обширный комплекс исследований факторов, влияющих на возможность и эффективность электрохимической очистки различных дисперсных грунтов от нефти и нефтепродуктов. Изучались глинистые грунты с различными дисперсностью и химико-минеральным составом. Кроме того, поскольку нефтяному загрязнению, как правило, в первую очередь подвергаются почвы (например, при разливах, авариях, транспортировке и т.п.), большое внимание мы уделили исследованию особенностей электрохимической очистки различных почв от нефти. При этом изучались образцы почв с естественной структурой, отобранные из разных генетических горизонтов, что позволило максимально приблизить лабораторные исследования к реальным условиям. В результате комплексного анализа факторов, влияющих на эффективность электрохимической очистки дисперсных грунтов от нефти, было доказано, что все исследованные дисперсные водонеподсыщенные грунты (от тяжелых глин до пылеватых песков, включая почвы) можно очищать от нефти с помощью электрохимического способа [Королев, 2001а, б, 2002, 2003; Королев, Ситар, 2004; Королев, Романюха, 2006; Королев, 2001]. При этом эффективность очистки составляет от 25 до 75% и более в зависимости от различных внутренних и внешних факторов. Нефть в поле постоянного электрического тока перемещается в виде мелких капелек вместе с электроосмотическим фильтратом от анода к катоду и увлекается в поток за счет вязкого трения. Часть нефти передвигается в том же направлении в растворенной форме за счет растворения при повышенной величине pH, формирующейся в катодной зоне.

Влияние химико-минерального состава глинистых грунтов, включая почвы, на степень их электрохимической очистки проявляется через параметры ДЭС: чем выше физико-химическая активность тех или иных глинистых минералов, тем сильнее развита в данных условиях ДЭС, тем эффективнее происходит очистка глинистого грунта (включая почвы) от нефти.

С увеличением дисперсности глинистых грунтов эффективность очистки повышается. В песчано-глинистых грунтах оптимальным соотношением для проведения электрохимической очистки является содержание в них 65—75% частиц, относящихся к фракции $>0,01$ мм. Повышение пористости (или снижение плотности) грунтов способствует увеличению эффективности электрохимической очистки от нефти.

Снижение показателей физико-химической активности глинистых грунтов — числа пластичности (I_p), показателя гидрофильности (K_g) и коллоидной активности (K_c) — также приводит к уменьшению

интенсивности электрохимической миграции нефти и как следствие к уменьшению степени очистки грунтов от углеводородов.

Эксперименты позволили установить оптимальное соотношение твердых и жидких фаз в глинистых грунтах для электрохимического удаления нефти. Для процесса электрохимической миграции нефти в дисперсных водонефтенасыщенных грунтах и их очистки от нефти оптимальными являются влажность, близкая к влажности свободного набухания грунта, и соотношение вода:нефть, равное 2:1 и более. При уменьшении влажности и увеличении в образце доли нефти количество удаленной нефти резко снижается, а следовательно, снижается и интенсивность электрохимической миграции нефти.

Исследовалось влияние процесса дегидратации (старения) нефти на ее электрохимическое удаление из грунтов, включая почвы. Установлено, что чем старше нефтянозагрязненный грунт, тем менее эффективен будет метод, в этом случае следует предпочтительно перевести дегидрированную нефть в более мобильное состояние (возможно, путем добавления химических реагентов, ПАВ или растворителей и т.п.). Для грунтов, нефтяное загрязнение которых сформировалось более чем за 6 месяцев, применять этот метод очистки неэффективно.

Также было изучено влияние состава нефти на эффективность очистки от них дисперсных грунтов, включая почвы. Установлено, что эффективность электрохимической очистки грунтов от нефтяных загрязнений уменьшается по мере увеличения исходной плотности нефти, содержания в ней асфальтенов и смол; а для парафинов такая закономерность не выявлена. Электрохимическая очистка грунтов лучше происходит от легких нефтей, чем от тяжелых.

Наилучшая очистка почв от нефтяных загрязнений осуществляется в проточном режиме — при электрохимическом выщелачивании углеводородов. Исследования по подбору выщелачивающего реагента показали, что самые хорошие результаты получены при использовании водного раствора щелочи натрия при концентрации около 0,1—0,2 Н. За счет действия щелочи, применяемой в качестве анолита, происходит лучшее растворение нефти не только в катодной зоне, но во всем межэлектродном пространстве, что способствует более полной очистке почвы [Королев, Романюха, 2006].

Очистка грунтов от фенола

Фенол — высокотоксичный органический загрязнитель, хорошо растворимый в воде, попадание которого в грунты, включая почвы, приводит к серьезным экологическим последствиям. Поэтому возможность электрохимической очистки грунтов от фенольных загрязнений имеет огромное значение. Изучено влияние литологического и минерального состава, концентрации фенола и влажности грунтов на их электрохимическую очистку. При этом установлены

следующие закономерности [Королев, Бабакина, 2001; Королева, 2001а,б; Королев, Самулина, 2004; Котлов, Вавакина, Lazateva, 2001]: фенол активно адсорбируется на глинистых минералах грунта. При этом изотерма адсорбции фенола полиминеральным гидрослюдисто-каолинит-сметкитовым суллинком имеет характерную форму с тремя участками, отражающими различные механизмы сорбции. Наиболее полному поглощению фенола гидрослюдисто-каолинит-сметкитовым суллинком соответствует концентрация взаимодействующего раствора, равная 40 мг/л, которая и была выбрана для дальнейшего изучения особенностей электрохимической очистки. Максимальной сорбционной способностью по отношению к фенолу (358,3 мг/кг твердой фазы грунта при равновесной концентрации раствора-загрязнителя, равной 40 мг/л) обладает мономинеральная монтмориллонитовая глина.

В зависимости от pH порового раствора группа фенол присутствует в грунте в разных формах (фенол, фенолоксидрадикал, фенолят), каждая из которых обладает определенной миграционной способностью в поле постоянного электрического тока. В зависимости от условий степени очистки различных грунтов от фенола варьирует от 87 до 96—97%, что свидетельствует о высокой эффективности этого метода.

Эффективность электрохимической очистки грунтов от фенола возрастает с увеличением содержания глинистых минералов в грунте, а также определяется особенностями кристаллической решетки минералов, входящих в состав грунта. Для грунтов, в составе которых присутствуют глинистые минералы с раздвижной кристаллической решеткой, характерна наибольшая степень очистки (рис. 1).

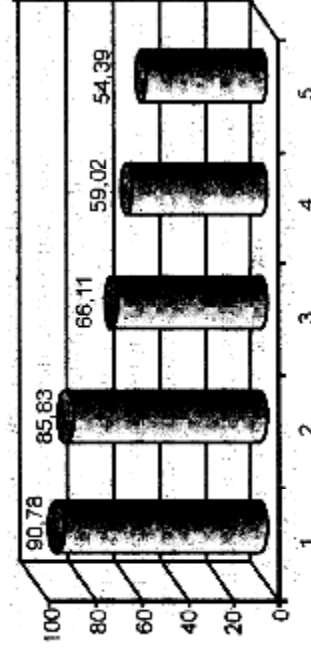


Рис. 1. Степень электрохимической очистки (%) различных грунтов от фенола в анодной зоне: 1 — монтмориллонитовая глина (hR_2); 2 — каолинитовая глина (eP_2); 3 — смектит-гидрослюдисто-хлоритовая глина (mKAr); 4 — гидрослюдисто-каолинитовый сулликнок (al-pO_{2-3}); 5 — гидрослюдистый сулликнок (mP_2kw)

С увеличением дисперсности песчано-глинистых грунтов возрастает эффективность их очистки от фенола. Максимальная эффективность электрохимической очистки грунтов от фенола отмечена для образцов с влажностью свободного набухания (т.е. в условиях полностью развитого ДЭС). С увеличением исходной концентрации фенола в поровом растворе

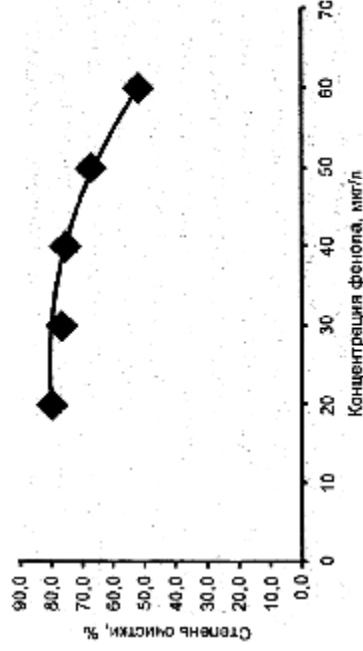


Рис. 2. Зависимость эффективности электрокинетической очистки (%) похорошего сульфата (H_2SO_4) от исходной концентрации фенола в грунте

грунта наблюдается уменьшение эффективности очистки грунта от этого загрязнителя (рис. 2).

Таким образом, исследование показало, что электрохимический способ можно использовать как высокоэффективный метод очистки различных грунтов от фенола.

Очистка грунтов от радионуклидов

Не меньшей по значимости является проблема очистки грунтов от радионуклидов. Исследования связаны с рядом сложностей, обусловленных как слабой изученностью этого вопроса, так и трудностью работы с радиоактивными материалами. В качестве веществ, имитирующих радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr , в экспериментах использовали соли их стабильных изотопов ^{133}Cs и ^{90}Sr , имеющие сходные ионные радиусы, а также физические и физико-химические характеристики в растворах соответствующих солей цезия CsCl и стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. В других экспериментах, проводимых совместно с НПО "Радон", в качестве радиоактивных загрязнителей использовались непосредственно радиоактивные элементы ^{137}Cs и ^{90}Sr . В целом выполненные работы по исследованию факторов, влияющих на эффективность электрокинетической очистки глинистых и песчано-гелевых грунтов от различных радионуклидов, позволяют сформулировать следующее.

Установлено, что электрохимическая очистка от радионуклидов возможна как в глинистых грунтах, так и в искусственных песчано-гелевых экранов, создаваемых в качестве защитных барьеров на пути миграции жидких РАО [Кучеров, Королев, 2003; Kotolev, Kuchetov, 2003]. В результате электрокинетической обработки таких грунтов наблюдается общее перераспределение содержания стронция (^{88}Sr) по длине песчано-гелевого образца от 1,4 мг/г в анодном секторе до 5,6 мг/г в катодном участке образца; при этом содержание цезия (^{137}Cs) меняется в пределах 2–4,8 мг/г в том же направлении при наложении поля постоянного электрического тока (при исходной концентрации элементов в песчано-гелевых образцах, равной 3,5 мг/г). Основными миграционными механизмами РАО при электрокинетической очистке

дисперсных грунтов от радионуклидов являются электроосмос и электромиграция.

Изучены особенности сорбции стронция и цезия на глинистых грунтах. При этом установлен факт электрокинетической миграции свободного и адсорбированного ^{88}Sr в глинистом грунте с увеличением его концентрации в направлении от анода к катоду. При этом происходит миграция адсорбированного ^{88}Sr с изменением его концентрации от 1,9 до 5,0 мг/г в направлении от анода к катоду. Для участка, прилегающего к аноду, характерна высокая степень очистки от ^{88}Sr , составляющая в целом 51%, что позволяет сделать заключение о высокой эффективности этого метода. Общее количество адсорбированного ^{88}Sr после электрообработки уменьшается в глинистом грунте и изменяется от 35% (от исходного количества) в прианодном участке до 81% в прикатодном, что свидетельствует о высокой эффективности процесса электрокинетической очистки в целом применительно к исчерпавшим свой ресурс искусственным глинистым экранам, рассматриваемым в качестве геохимического барьера на пути миграции жидких РАО.

Впервые установлен факт электрокинетической миграции ^{88}Sr и ^{137}Cs , содержащихся в поровом растворе искусственного песчано-гелевого грунта (применяемого в качестве защитного экрана), с увеличением концентрации этих радионуклидов в направлении от анода к катоду. Наблюдалась миграция адсорбированных ^{137}Cs и ^{88}Sr с изменением концентрации стронция от 1,2 до 4,4 мг/г и цезия от 1,8 до 4,4 мг/г в направлении от анода к катоду. Для участка, прилегающего к аноду, характерна высокая степень очистки от радионуклидов (48 и 37% от ^{88}Sr и ^{137}Cs соответственно), что позволяет судить об интенсификации миграционных процессов. Суммарное количество адсорбированного ^{88}Sr изменяется от 45% (от исходного количества) в прианодном участке до 80–83% в прикатодном; аналогичные цифры для ^{137}Cs варьируют от 57 до 92%, что совместно с высокой степенью очистки наглядно свидетельствует об эффективности процесса электрокинетической очистки применительно к исчерпавшим свой ресурс искусственным экранам, рассматриваемым в качестве геохимического барьера на пути миграции жидких РАО.

Эффективность электрокинетической очистки глинистого и искусственного песчано-гелевого грунтов от ^{88}Sr сопоставима. Однако максимальной степени очистки последних можно добиться, регулируя параметры проведения эксперимента (длительность, величина напряжения и т.п.), а также применяя дополнительные методы подготовки зараженных грунтов.

Проведенные совместно с НПО "Радон" лабораторные и полупроизводственные стендовые эксперименты показали достаточно высокую эффективность электрохимического извлечения радиоактивного ^{137}Cs из глинистого грунта с использованием NH_4NO_3 в качестве буферного раствора (выщелачивающего экстрагента) в промывном режиме. При этом сте-

пень извлечения этого радионуклида за 48 суток составила 21%; с увеличением длительности электрообработки степень извлечения РАО может быть повышена до 50% и более.

Перспективы дальнейших исследований

Выполненные за последние десять лет исследования электрохимической очистки грунтов от различных экотоксикантов позволяют намечать основные перспективы дальнейших работ в этой области. Главные из них сводятся к следующим позициям:

1) *дальнейшее исследование слабозученных факторов, влияющих на электрохимическую очистку грунтов и определяющих ее эффективность.* В рамках этой задачи необходимо продолжить изучение внутренних и внешних факторов, влияющих на эффективность электрохимической очистки при одновременном расширении спектра изучаемых экотоксикантов. Среди последних электрохимическим способом можно удалять из грунтов различные хлорорганические соединения (ХОС), полихлорированные бифенилы (ПХБ), пестициды, полиароматические углеводороды (ПАУ), синтетические детергенты и пр., однако многие из них пока изучены слабо;

2) *выявление и подбор наиболее эффективных выщелачивающих экстрагентов для различных экотоксикантов.* Решение этой задачи позволит существенно повысить степень и эффективность электрохимической очистки грунтов методом электрохимического выщелачивания. В этом же ряду стоит поиск новых веществ—активизаторов процесса очистки;

3) *разработка схем рационального комплексирования различных методов очистки грунтов от загрязнений, включая физические, химические и физико-химические способы.* Поскольку ни один из существующих в настоящее время способов очистки грунтов от экотоксикантов не является универсальным, необходимо применять комплексные методы очистки. Однако

комплексирование методов очистки зависит от типа токсиканта, особенностей загрязненного грунта и грунтового массива и многих других факторов. Поэтому обоснование рациональных схем комплексирования различных методов очистки является весьма актуальной и инновационной задачей;

4) *проведение полупроизводственных испытаний очистки грунтов от загрязнений с целью обоснования комплексных промышленных инновационных технологий очистки загрязненных территорий от экотоксикантов.* Переход от лабораторных к полупроизводственным и производственным испытаниям — необходимый и важнейший этап исследований. Сложность его реализации определяется многими и пока не решенными проблемами, в частности отсутствием надлежащего финансирования подобных работ, производственной базы и др.

Выводы. 1. Электрохимический способ является высокоэффективным методом очистки грунтов от различных неорганических (включая радионуклиды) и органических токсичных загрязнителей.

2. К преимуществам этого метода относятся: а) возможность очистки грунта непосредственно в массиве и на значительной глубине; б) высокая степень и эффективность очистки; в) широкий спектр экотоксикантов, подлежащих удалению из грунта этим методом; г) относительно (по сравнению с биоремедиацией и другими методами) низкая стоимость метода; д) относительно высокая скорость процесса очистки; е) возможность рационального комплексирования с другими методами.

3. Перспективы развития этого метода определяются необходимостью более полно изучить отдельные факторы, влияющие на процесс очистки, а также подобрать эффективные выщелачивающие экстрагенты, разработать схемы рационального комплексирования с другими методами очистки и переходом к полупроизводственным испытаниям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.А. Проблема очистки верхних слоев литосферы: структура и задачи исследований // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1998. № 1. С. 17—21.
2. Королев В.А. Методы экологической реабилитации загрязненных территорий // Сергеевские чтения. Вып. 3: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геологии и гидрогеологии (22—23 марта 2001 г.). М.: ГЕОС, 2001. С. 291—294.
3. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК Наука / Интерпериодика, 2001б.
4. Королев В.А. Электрохимическая очистка загрязненных грунтов // Сергеевские чтения. Вып. 4: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геологии, инженерной геологии и гидрогеологии (22—23 марта 2001 г.). М.: ГЕОС, 2001а. С. 288—290.
5. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК Наука / Интерпериодика, 2001б.
6. Королев В.А., Балакина О.А. Электрохимическая очистка грунтов от нитратов, тяжелых металлов и фенола // Сергеевские чтения. Вып. 3: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геологии и гидрогеологии (22—23 марта 2001 г.). М.: ГЕОС, 2001. С. 291—294.
7. Королев В.А., Некрасова М.А. Применение электрических полей для очистки грунтов в связи с экологическими проблемами // Материалы Всероссийской научно-технической конференции “Экология и геофизика”, 1995, Дубна. М., 1995. С. 75—76.
8. Королев В.А., Некрасова М.А. Экспериментальные исследования электрохимической миграции ионов металлов в дисперсных породах // Геохимия. 1998. № 12. С. 1277—1283.
9. Королев В.А., Романюха О.В. Электрохимическая очистка почв от углеводородов как фактор улучшения качества ресурса геологического пространства урбанизированных территорий // Сергеевские чтения. Вып. 8: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2006. С. 128—131.

10. *Korolev V.A., Samuilina N.B.* Электрохимическая очистка глинистых грунтов от фенола // Там же. М.: ГЕОС, 2004. С. 264–267.
11. *Korolev V.A., Sitar K.A.* Рекультивация нефтезагрязненных земель // Экологический вестник научных центров черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). 2004а. № 2. С. 69–76.
12. *Korolev V.A., Sitar K.A.* Методы очистки глинистых грунтов от нефтяных загрязнений // Сергеевские чтения. Вып. 6: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геозологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2004б. С. 267–270.
13. *Кучеров В.В., Королев В.А.* Влияние адсорбции на электрокинетическую очистку глинистых грунтов от соединений меди // Сергеевские чтения. Вып. 5: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геозологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2003. С. 33–36.
14. *Кучеров В.В., Королев В.А.* Электрокинетическая очистка искусственных грунтов оснований хранилищ жидких радиоактивных отходов // Сергеевские чтения. Вып. 7: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геозологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. С. 251–256.
15. *Acar Y.B., Alshawabkeh A.N.* Electrokinetic remediation. Multicomponent species transport in soils under an electric field // Electrochemical society proceed. 1995. Vol. 95. P. 219–226.
16. *Harzen H.K., Ottosen L.M., Klem B.K. et al.* Electrolytic remediation of soil polluted with heavy metals. Key parameters for optimization of the process // ICHEME Symposium Ser. 1999. N 145. P. 201–209.
17. *Korolev V.A.* Laws of the electrochemical soils remediation from petroleum pollution. // EREM-2001, 3rd Symposium and Status Report on Electrokinetic Remediation (Karlsruhe, April 18–20, 2001). Karlsruhe: Schr. Angew. Geol. 2001. P. 19 (1–12).
18. *Korolev V.A., Babakina O.A.* Research factors of electrochemical remediation clay soils from the nitrates // Ibid. P. 40 (1–8).
19. *Korolev V.A., Babakina O.A., Lazareva E.V.* Electrochemical remediation of the phenol contaminated clay soils // Ibid. P. 20 (1–8).
20. *Korolev V.A., Babakina O.A., Mitjan R.A.* Electrochemical remediation of copper contaminated clay soils // Ibid. P. 11 (1–11).
21. *Korolev V.A., KucheroV V.V.* Influence of Adsorption on electrokinetic Remediation of Clay Soils from Cuprum Compounds. // 4th Symposium on Electrokinetic Remediation. SCK-CEN (EREM–2003). Mol, Belgium (May 14–16, 2003). Mol, 2003. P. 93.
22. *Lageman R., Pool W.* Thirteen years electro-reclamation in the Netherlands // EREM-2001, 3rd Symposium and Status Report on Electrokinetic Remediation (Karlsruhe, April 18–20, 2001). Karlsruhe: Schr. Angew. Geol., 2001. P. 1 (1–17).
23. *Probststein R.F., Hicks R.E.* Removal of contaminants from soil by electric fields. // Science. 1993. Vol. 260. P. 498–530.
24. *Shapiro A.P., Probststein R.F.* Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis // Environ. Sci. Technol. 1993. Vol. 27, N 2. P. 283–291.

Поступила в редакцию
14.04.2007.