



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85635 (13) C2

(51) МПК (2009)

B09C 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ ІЗ ҐРУНТУ

1

(21) а200707244

(22) 27.06.2007

(24) 10.02.2009

(46) 10.02.2009, Бюл.№ 3, 2009 р.

(72) МАКОВЕЦЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ЛАВРОВИЧ,
UA, ЗАВГОРОДНИЙ ВОЛОДИМИР АНДРІЙОВИЧ,
UA, СПАСЬОНОВА ЛАРИСА МИКОЛАЇВНА, UA,
КОВАЛЬЧУК ІРИНА АНДРІЇВНА, UA, КОРНІЛОВИЧ
БОРИС ЮРІЙОВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA(56) A. Li, K.A.Cheung, K.R. Reddy. Cosolvent
enchanced electrokinetic remediation of soils
contaminated with phenanthrene// J. of Engineering,
Vol. 126, N. 6, 2000Ch.H. Weng, G. Yuan, H.H. Tu. Removal of
trichlorethylene from clay soil by series- electrokinetic
process Practice Periodical of hazardous, Toxic and
Radioactive Waste Management, Vol. 7, No.1, 2003
Jian-Long Chen and Larry Murdoch. Effect of
Electroosmosis on Natural Soil: Field test. /Journal

2

of Geotechnical and geoenvironmental Engineering,
Vol. 125, No. 12, December 1999L.M. Ottosen, H.K. Hansen, Villumsen. Electroalytic
remediation of soil poluted with copper from wood
preservation industry// Environ Sci. and Technol. Vol.
31, №6, 1997

US 6086739, 11.07.2000

RU 2167720, 27.05.2001

RU 2211493, 27.08.2003

(57) Спосіб вилучення важких металів і радіонуклі-
дів із ґрунту, який включає електрокінетичну обро-
бку ґрунту в полі постійного струму, який **відрізня-**
ється тим, що в процесі обробки напруженість
електричного поля імпульсно збільшують в $K_u = 2-$
8 разів, при цьому період імпульсу (T) становить
0,5-10 с, а тривалість імпульсу визначають з вира-
зу:

$$T = I_{п.д.} \cdot T / (I_i \cdot K_u + I_{п.д.}), \text{ де}$$

 I_i - сила струму імпульсу, А; $I_{п.д.}$ - сила струму, що створює постійне електрич-
не поле, А.

Винахід відноситься до області фізико-хімічних методів очищення ґрунту від шкідливих домішок і може бути використаний при ремедіації (відновленні) забруднених ґрунтів.

Відомий спосіб очищення ґрунту шляхом вилучення забруднення за допомогою постійного електричного струму при контрольованій напрузі [A. Li, K.A.Cheung, K.R. Reddy. Cosolvent enchanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene// J. of Engineering, Vol. 126, N. 6, 2000, pp. 527-533 [1]. Очищення ґрунту за відомим способом [1] проводили в колонці довжиною 19,1 см і внутрішнім діаметром 6,2 см при використанні в якості модельних забруднень бутиламіна, тетрагідрофурана й фенантрена.

Вилучення забруднення здійснювали в електричному полі напруженістю 1 В/см, після 127 днів ремедіації ступінь очищення ґрунту від фенантрена досяг 43%.

Недоліком відомого способу [1] є низький ступінь вилучення забруднення (43%) і значна тривалість очищення (127 днів).

Відомий спосіб електрокінетичного очищення ґрунту шляхом накладання постійного електричного поля від зовнішнього джерела живлення зі стабілізацією напруги [Ch.H. Weng, G. Yuan, H.H. Tu. Removal of trichlorethylene from clay soil by series-electrokinetic process Practice Periodical of hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, Vol. 7, No.1, 2003, pp.25- 30]. [2].

Спосіб полягає в наступному. Глинистий ґрунт, штучно забруднений трихлоретиленом у кількості 300 мг/кг, обробляли електрокінетично. Вилучення забруднення за відомим способом [2] проводили при фіксованих значеннях напруженості електричного поля 1 і 2 В/см.

Згідно наведених даних ефективність вилучення забруднення залежить від прикладеної напруги. Підвищення напруженості електричного поля з 1 до 2 В/см дозволяє збільшити ступінь ви-

(13) C2

(11) 85635

(19) UA

лучення трихлоретилена з 86,4 до 91,3%, при цьому витрати електроенергії зросли з 12,6 до 46,2 кВт·год/т ґрунту. Як показали наші розрахунки, збільшення ступеня вилучення забруднення на 5% приводить до збільшення тривалості процесу в 3 рази.

Таким чином, основним недоліком [2] є істотне збільшення тривалості очищення ґрунту при підвищенні ступеня вилучення забруднення.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною сутністю та результатом, що досягається, є спосіб електрокінетичного очищення ґрунту [Jian-Long Chen and Larry Murdoch. Effect of Electroosmosis on Natural Soil: Field test. /Journal of Geotechnical and geoenvironmental Engineering, Vol. 125, No. 12, December 1999, pp. 1090-1098] [3].

Сутність способу полягає в наступному. Ґрунт з високим вмістом мулу й глини, вологістю 17,4% забруднювали столуками міді. Вилучення міді із ґрунту здійснювали електрокінетично в лабораторному апараті. Електродні камери довжиною 15 см, внутрішнім діаметром 8 см встановлювали вертикально й заповнювали електролітом - 0,01M NaNO₃, водневий показник електроліту доводили до величини 3 додаванням відповідної кількості HNO₃. Як електроди використовували пластини із платини (Pt). Очищення ґрунту проводили в гальваностатичному режимі при двох значеннях густини струму 0,1 і 0,2 мА/см². Тривалість очищення складала від 26 до 70 діб. При цьому вміст міді в ґрунті після 70 діб електрокінетичної обробки знизився з 1360 до 200 мг/кг^(д) (d-сухий ґрунт).

Відповідно до наших розрахунків ступінь очищення ґрунту від міді досягав 80%.

Недоліком відомого способу [3] є низька ефективність вилучення забруднювача (міді) із ґрунту й значна тривалість процесу.

Причиною, що перешкоджає досягненню технічного результату - високого ступеню вилучення забруднення за нетривалий термін в [3] - є те, що електричний режим живлення електрокінетичної установки з фіксованими значеннями струму не може бути оптимальним, тому що в процесі електроремедіації ґрунту не враховувались параметри, які змінюються і впливають на ступінь очищення й тривалість вилучення забруднення, а саме електричний опір середовища, температура, рН, перерозподіл електроліту в об'ємі ґрунту й ін. [L.M. Ottosen, H.K. Hansen, Villumsen. Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry// Environ Sci. and Technol. Vol. 31, №6, 1997. pp 1711-1715] [4].

В основу винаходу поставлене завдання розробити спосіб вилучення забруднення із ґрунту, у якому короткочасне збільшення напруги постійного струму в імпульсному режимі, що заявляється, забезпечило б істотне підвищення ступеня очищення ґрунту від важких металів і радіонуклідів з одночасним зменшенням тривалості процесу. Поставлене завдання вирішується тим, що в способі вилучення важких металів і радіонуклідів із ґрунту, що включає електрокінетичну обробку ґрунту в полі постійного струму, відповідно до винаходу в процесі обробки напруженість електричного поля імпульсно збільшують в $K_u=2-8$ разів, при цьому

період імпульсу (T) становить 0,5-10с, а тривалість імпульсу (τ_i) визначають із виразу:

$$\tau_i = I_{н.л.} \cdot T / (I_i \cdot K_u + I_{п.д.}),$$

$I_{п.д.}$ - сила струму, що створює постійне електричне поле, А,

I_i - сила струму імпульсу, А,

K_u - відношення імпульсної напруги до постійної діючої.

Нами показано, що здійснення процесу ремедіації ґрунту при постійному струмі, але з імпульсним збільшенням напруги в режимі, який заявляється, веде до інтенсифікації електрокінетичного вилучення забруднення із ґрунту, а отже скорочує тривалість процесу при збереженні оптимального температурного режиму.

Таким чином, сукупність істотних ознак способу, що заявляється, є необхідною й достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом результату - підвищення ступеня очищення до 84-93% з одночасним скороченням часу ремедіації ґрунту в 1,5-2,5 рази.

Спосіб реалізується наступним чином.

Ділянку ґрунту, забруднену важкими металами й радіонуклідами (загальною масою m_1) облаштовують шурфами під електродні блоки - анодні й катодні. Електродні блоки в зборі складаються з циліндричних, жорстких фільтруючих елементів, обладнаних гідравлічною арматурою і електродами: анодами й катодами. Після установки в шурфи камери заповнюють електролітом, а на електроди подають постійну регульовану напругу від зовнішнього джерела струму. Під дією електричного поля в ґрунті виникає осмотичний потік рідини, що рухається від анодного блоку до катодного й промиває ґрунт, одночасно рухається потік заряджених часток - катіонів металів і радіонуклідів.

Таким чином, забруднення концентрується в катодному блоці у вигляді розчину. З метою інтенсифікації електрокінетичного процесу, напругу на електродах імпульсно збільшують в 2-8 разів, при цьому період імпульсу (T) становить 0,5-10с, а тривалість імпульсу (τ_i) визначають із виразу:

$$\tau_i = I_{н.л.} \cdot T / (I_i \cdot K_u + I_{п.д.}),$$

де $I_{п.д.}$ - сила струму, що створює постійне електричне поле, А,

I_i - сила струму імпульсу, А,

K_u - відношення імпульсної напруги до постійної діючої,

T - період імпульсу, с

У наведеному виразі $K_u=2-8$, $T=0,5-10$ с, а $I_{п.д.}$, I_i - електричні параметри конкретного ґрунту, які знаходять з вольт-амперної характеристики ґрунту, що очищається. Для побудови вольт-амперної характеристики на електроди послідовно подають різні напруги і фіксують відповідну їм силу струму.

Надалі процес ремедіації ґрунту проводять в режимі, що заявляється безперервно, наприклад протягом 28, 35 і 45 діб. Такий режим інтенсифікує вилучення важких металів і радіонуклідів із ґрунту, скорочує тривалість вилучення забруднень і забезпечує оптимальну температуру ґрунту - не більше +50°C.

Поточний контроль за вилученням забруднення із ґрунту ведуть шляхом аналізу проб католіту за допомогою атомно-абсорбційного спектрофо-

тометра марки С-115М1 відповідно з інструкцією до приладу. Концентрацію радіонукліду (урану) у пробі визначали за стандартною методикою [А.А. Немодрук, Л.П. Глухова. Взаємодія шестивалентного урану з арсеназо III у сильноокислих розчинах// ЖАХ. - 1963, №1. - С.93-98] [5]. Контрольні проби католіту відбирають 1 раз на добу.

Кількість забруднення (m_τ), що вилучено із ґрунту за час τ , визначають за вмістом забруднення в пробах католіту із виразу:

$$m_\tau = \sum_{n=1}^{n=\tau} m_n = \sum_{n=1}^{n=\tau} (Q_{\text{const}} + Q_{\text{осм}}) \cdot (C_n - C_{n-1}), \text{мг}, \quad (1)$$

де τ - час від початку ремедіації, діб,
 m_n - кількість забруднення, вилученого із ґрунту щодобово за 1, 2, 3, ..., n-ну добу, мг,
 Q_{const} - об'єм католіту в гідросистемі, дм,
 $Q_{\text{осм}}$ - щодобовий об'єм осмотично перенесеної рідини за 1, 2, 3, ..., n-ну добу, дм³,
 C_n - вміст забруднення в католіті на поточну добу, мг/дм³,

C_{n-1} - вміст забруднення в католіті за попередню добу, мг/дм³. Ступінь очищення ґрунту (D_τ) від важких металів і радіонуклідів визначали із виразу:

$$D_\tau = m_\tau / m_1 \cdot 100\%, \quad (2)$$

де
 m_1 - кількість забруднення в ґрунті до його ремедіації, г,
 m_τ - кількість забруднення вилученого із ґрунту, г.

Ступінь очистки ґрунту від забруднення на прикладі міді і тривалість процесу ремедіації ґрунту при різних режимах наведені в таблиці 2, приклади 1-10.

Приклад виконання за винаходом

0,5м³ ґрунту, що містить до 30% мулу й глини, з масовою часткою волого - 14% забруднювали сполуками міді (CuSO₄·2H₂O) на глибину 0,5м і одержували забруднену ділянку площею 1м². Кількість міді, введеної в ґрунт при його забрудненні ($m_1=44,9\text{г}$) така, що концентрація її в ґрунті склала в середньому 116 мг/кг^(с1).

Вилучення міді із ґрунту здійснювали електрокінетично. Електродні блоки (діаметр 75мм, довжина 500мм) встановлювали вертикально в попередньо вибурені в ґрунті шурфи діаметром 100мм, глибиною 500мм. Катодні блоки встановлювали симетрично по обидві сторони від анодного блоку на відстані 350мм. Осмотичний контакт між поверхнями шурфів і електродних блоків забезпечували шляхом введення в зазор глино-суспензії.

Катодні камери електродних блоків заповнювали 6М розчином оцтової кислоти, анодну - водопровідною водою.

Як електроди використовували: у катодних блоках - стрижні з нержавіючої сталі марки 10Н18Х діаметром 14мм, довжиною 550мм, в анодному блоці застосували пластину з титану марки ВТ-1 розмірами 520х30х8мм, оброблену діоксидом марганцю.

На електроди подавали постійний електричний струм від зовнішнього джерела живлення, яке дозволяє змінювати величину напруги від 0 до 300В.

Змінюючи напругу на електродах і фіксуючи відповідну силу струму, одержували вольт-амперну характеристику (Табл.1), яка визначає електричні параметри конкретного ґрунту.

Таблиця 1

U, В	20	40	60	90	120	180	200	240	270	300
I, А	1,6	2,2	2,9	3,8	4,7	6,3	7,0	8,3	9,3	10,0

З вольт-амперної характеристики визначали величину постійно діючої напруги на електродах $U_{\text{п.д.}}$. Для даного ґрунту пряма пропорційність між напругою й струмом зберігається на ділянці 20-40В, обрано середнє значення $U_{\text{п.д.}}=30\text{В}$, йому відповідає струм $I_{\text{п.д.}}=1,9\text{А}$.

Далі, відповідно до винаходу, напругу на електродах імпульсно збільшували в 4 рази й одержували напругу імпульсу $U_1=30\text{В} \cdot 4=120\text{В}$. З вольт-амперної характеристики цієї напруги відповідає струм $I_1=4,7\text{А}$. Задаючи період імпульсу, наприклад, $T=7\text{с}$, знаходили тривалість імпульсу:

$$\tau_i = I_{\text{п.д.}} \cdot T / (I_1 \cdot K_u + I_{\text{п.д.}}) = 1,9 \cdot 7 / (4,7 \cdot 4 + 1,9) = 0,64\text{с},$$

(позначення в даному виразі ті ж, що й вище).

Процес ремедіації ґрунту проводили в безперервному автоматичному режимі 28 діб. В анодну камеру періодично додавали воду для компенсації електроосмотичного відтоку аноліту. У катодній камері підтримували рН = 3-4 шляхом введення 6М оцтової кислоти. Один раз на добу з катодної камери відбирали надлишок електроосмотично

перенесеної рідини, вимірювали її об'єм ($Q_{\text{осм}}$), і аналізували проби на мідь (об'єм проби 50мл). Підсумовуючи по добово m_τ в інтервалі від 0 до 28 діб визначали кількість вилученої міді за 28 діб згідно із виразом (1).

За виразом (1) кількість електрокінетично вилученої міді за 28 діб становила $m_{28} = 41,4\text{г}$, звідки ступінь очищення знаходили з виразу (2):

$$D_{28} = (41,4 / 44,9) \cdot 100\% = 92,2\% \quad (\text{Табл. 2, приклад 7})$$

Порівнюючи тривалість очищення ґрунту від міді - 45 діб (приклад 2, табл. 2) і 28 діб (приклад 7, табл. 2) видно, що 45 діб становить граничну тривалість очищення ґрунту при обраному в прикладі 2 режимі.

Встановлено, що напруга імпульсу (2-8) $U_{\text{п.д.}}$, його період ($T=0,5-10\text{с}$) і тривалість (τ_i) обрані з умов, які забезпечують вилучення міді із ґрунту на рівні 84,2-93,1% за 28-45 діб безперервної роботи (Табл. 2, приклади 1-10).

Таблиця 2

№ п/п	Режим електрокінетичної обробки ґрунту						Показники	
	K_u	U_i, B	$I_{нд}, A$	I_i, A	T, c	τ_i, C	Ступінь очистки, %	Тривалість процесу, діб
За винаходом								
1	2	60	1,9	2,9	0,5	0,12	86,6	45
2	4	120	1,9	4,7	0,5	0,05	85,1	45
3	6	180	1,9	6,3	0,5	0,02	84,2	45
4	8	240	1,9	8,3	0,5	0,01	84,5	45
5	2	60	1,9	2,9	7	1,73	88,1	35
6	2	60	1,9	2,9	10	2,47	89,6	35
7	4	120	1,9	4,7	7	0,64	92,2	28
8	4	120	1,9	4,7	10	0,92	93,1	28
9	8	240	1,9	8,3	7	0,19	90,3	35
10	8	240	1,9	8,3	10	0,28	91,1	35
Поза межні значення								
11	1	30	1,9	1,9	-	-	80,3	65
12	9	270	1,9	9,3	10	0,22	Не реалі рез над ловиділе	зується че- мірне теп- ння
13	4	120	1,9	4,7	<0,5	0,02	81,5	65
14	4	120	1,9	4,7	11	1,00	92,8	45
За аналогом [3]								
15	-	-	0,75'	-	-	-	80	70

Примітка. У дослідях 1-14 постійно діюча напруга $U_{нд} = 30B$

Поза межне збільшення напруги імпульсу (U_i) обмежене не тільки стандартами промислових напруг (220-380В), але й надмірним тепловиділенням у середині ґрунту, який очищається (Табл.2, приклад 12).

Поза межне зниження напруги імпульсу, наприклад при $K_u=1$, приводить до відомого безімпульсного режиму, тобто до постійно діючої напруги аналога [3] з усіма його недоліками, викладеними вище (Табл.2, приклад 11).

Поза межне збільшення періоду імпульсу (T) не призводить до збільшення ефекту (Табл.2, приклад 14), але приводить до перевитрати електроенергії.

Поза межне зменшення періоду імпульсу (T) приводить до зниження ступеня очищення й збільшення тривалості процесу, що зв'язано, як ми вважаємо, з електрорелаксацийними явищами в ґрунті та на електродах (Табл.2, приклад 13).

Проведення процесу очищення ґрунту за параметрами, що заявляються, обумовлює тривалість імпульсу в інтервалі 0,01-2,47с, яка забезпечує високу ефективність процесу ремедіації (Табл.2, приклади 1-10).

Переваги пропонованого способу вилучення важких металів і радіонуклідів у полі постійного

струму з імпульсним збільшенням напруги на електродах у порівнянні з описаними вище способами [1-4] полягає в наступному.

В режимі обробки ґрунту "високовольтний" імпульс - анодна камера продукує велику кількість протонів, які рухаючись в електричному полі, обмінюються з іонами ґрунту, у тому числі з іонами забруднювача, сорбованими поверхнею частинок ґрунту під час його забруднення. Під дією електричного поля потік заряджених іонів забруднювача рухається до катоду.

У наступному після імпульсу режимі, потік десорбованих іонів забруднювача зберігає спрямованість руху, оскільки енергія постійно діючого електричного поля значно вища хаотичного теплового руху заряджених іонів - і ця перевага пропонованого способу є головною. При цьому тривалість "високовольтного" імпульсу й "низької" постійно діючої напруги підібрані так, що тепловий режим процесу ремедіації залишається оптимальним.

Зазначені вище параметри дозволяють підвищити ступінь очищення ґрунту від забруднення (міді) з 80% до 84,2-93,1%, тобто на 4,2-13,1%, а також зменшити тривалість процесу очищення з 70 діб до 28-45 діб, тобто в 1,5-2,5 рази.