

ТЕХНОЛОГИЯ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГРУНТОВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Solofin OY, Toolonkatu 44-48 F 90, Helsinki, 00250, Finland

Технологическая деятельность людей приводит к загрязнению воды и грунта различными органическими и неорганическими загрязнителями. Нефтепродукты – наиболее распространенный класс органических загрязнителей. Типичным источником загрязнений являются автозаправочные станции вследствие перелива емкостей при заправке, нарушении целостности баков от коррозионных процессов и т.п. После длительной эксплуатации автозаправочные станции закрываются и демонтируются. При этом загрязненный грунт, как правило, выкапывают и транспортируют на предприятия по хранению и утилизации отходов, а на его место завозится чистый грунт.

В естественных условиях процессы биодegradации протекают только в теплое время года и длятся очень долго (более 5 лет). В настоящей работе представлены результаты исследований по развитию комбинированной биоэлектрической технологии, в которой возможности биодegradации существенно расширены за счет применения специализированных установок постоянного тока. Работы проводились сотрудниками электрофизической лаборатории научно-исследовательского института постоянного тока (г. Санкт-Петербург), которые позднее работали в фирмах “Osmos Technology” и “Osmos Group” (Финляндия). В исследованиях принимали также участие специалисты по биодegradации из фирмы “Полиинформ” (г. Санкт-Петербург) и биоцентра университета г. Хельсинки. Способы очистки и устройства для их реализации приведены в патентах [1–7].

Постоянное электрическое поле может создать во влажном грунте течение жидкости, которое называется электроосмосом. Теория этого явления, а также сведения о практических применениях электроосмоса для снижения адгезии, водопонижения, осушения капиллярно-пористых сред, закрепления грунтов, увеличения дебита нефтяных скважин и т.д. приведены в монографии [8].

Грунт является капиллярно-пористой средой, состоящей из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. На границе раздела твердых частиц и воды образуется двойной электрический слой, который состоит из анионов, расположенных на поверхности частиц, и катионов, диффузно распределенных в жидкости. Под действием электрического поля катионы перемещаются, их перемещение создает поток жидкости. Загрязнители, не сцепленные прочно с поверхностью твердых частиц, также перемещаются вместе с катионами.

Применение электроосмоса для очистки грунтов от органических и неорганических загрязнений сформулировано как перспективное направление исследований в работах [9–11]. В настоящее время известно более 50 патентов, в которых представлены способы и устройства для очистки грунтов с использованием электроосмоса. Технологии различаются друг от друга стратегией применения электрического поля и устройствами, с помощью которых осуществляется процесс очистки грунтов. Данная комбинированная технология позволяет реализовать в капиллярно-пористой среде следующие явления (рис.1 – явления показаны для одного цилиндрического капилляра): электроосмотическую и гидравлическую промывку грунта; биодegradацию.

Дополнительно обеспечивается вакуумная экстракция паров летучих загрязнителей.

Эффективность указанных явлений различна в зависимости от свойств грунта и характеристик загрязненного участка.

Применение электроосмотической промывки возможно в мелкопористых грунтах (илах, суглинках и глинах). Эффективность электроосмотической промывки для мелкопористых сред обусловлена поршневой формой распределения скорости электроосмотического потока по сечению капилляра, вызванного движением катионов под действием электрического поля (рис.1, а). Гидравлическая промывка возможна только в песчаных грунтах, так как распределение скорости гидравлического потока имеет параболическую форму (рис.1, б).

Биодеградация обусловлена действием аэробных бактерий, в результате которой органические загрязнители разлагаются на углекислый газ и воду, то есть уничтожаются (рис.1, в). При традиционной схеме применения биодеградация осуществляется только в теплое время года и в тонких слоях грунта. Для активности аэробных бактерий необходима температура более 8°C, обеспечение кислородом и влажная нейтральная среда (не щелочная и не кислотная).

В комбинированной технологии биоэлектрической очистки применение постоянного электрического тока позволяет обеспечить оптимальные условия процесса биодеградации по температуре, влажности и содержанию кислорода (рис.1, г).

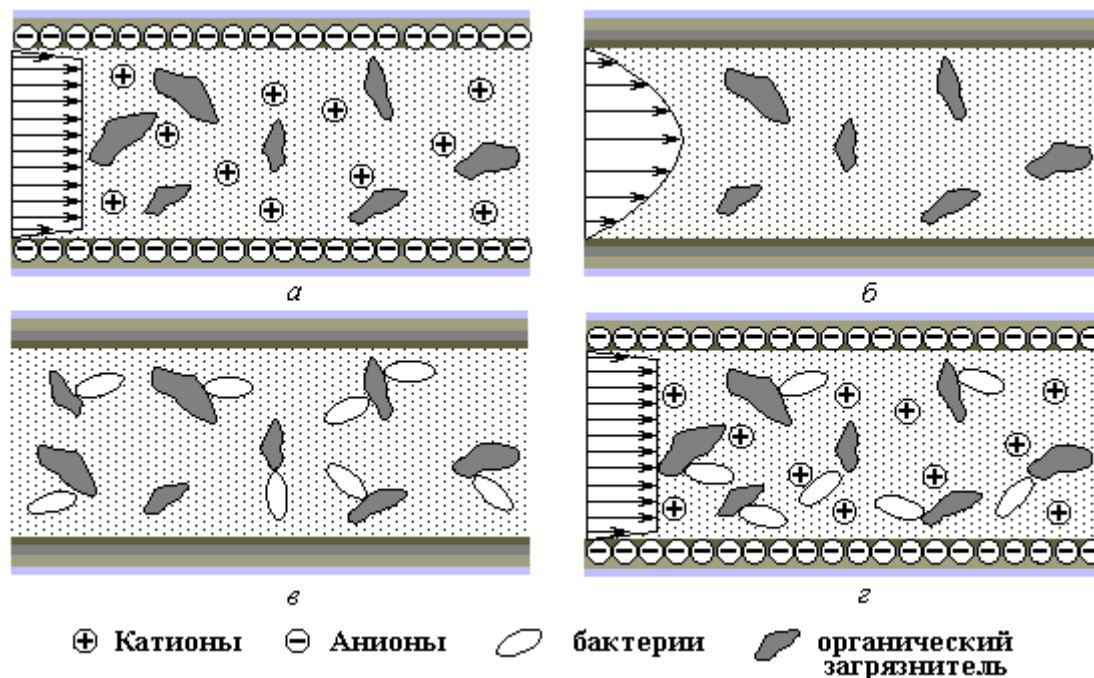


Рис. 1. Основные явления в капиллярно-пористой среде; а – электроосмотический поток; б – гидравлический поток; в – биодеградация; г – совместное действие электроосмоса и биодеградации

Для практических приложений разработаны два варианта реализации рассматриваемой технологии: в грунтах ненарушенной структуры (in-situ) и в грунтах нарушенной структуры (ex-situ).

В варианте in-situ все работы выполняются без экскавации грунта. Электрическое поле создается между системами анодных и катодных электродов, которые устанавливаются в грунт, в предварительно пробуренные скважины либо посредством виброударных установок. Основные преимущества варианта in-situ: отсутствие затрат на экскавацию и транспортировку загрязненного грунта, а также возможность эксплуатации загрязненных объектов в период очистки (например, автозаправочных станций). Практическая реализация варианта in-situ затруднена, если грунт сильно неоднородный и уровень грунтовых вод находится ниже границы зоны очистки.

Вариант ex-situ реализуется после экскавации загрязненного грунта, непосредственно на территории загрязненного объекта либо после транспортировки загрязненного грунта на специализированную площадку. Реализация варианта ex-situ затруднена при больших глубинах расположения загрязненного грунта (более 7 м).

В обоих вариантах в загрязненный грунт устанавливаются электроды, а в зону очистки подаются вода и раствор микроорганизмов. Между анодными и катодными электродами пропускается постоянный электрический ток для создания электроосмотического движения жидкости в зоне очистки и обеспечения оптимальной температуры процесса биодеградации. Водный раствор, накапливающийся у катодов, собирают, отделяют загрязняющие примеси, изменяют его параметры введением добавок и вновь подают в зону очистки. Температура грунта поддерживается в пределах не менее 10 – 15°C и не более 42°C. Температура подаваемого раствора – 25–30°C. Концентрация нефтеокисляющих микроорганизмов в растворе – 0,5–10 г/л с титром 10^8 – 10^{12} кл/мл. Если концентрация загрязнителей очень велика (>10 г/л), или в зоне очистки содержатся загрязнители, угнетающие жизнедеятельность нефтеокисляющих микроорганизмов (например, тяжелые металлы), то раствор мик-

роорганизмов первоначально не вводится, а в зоне очистки создается электрическое поле повышенной интенсивности с напряженностью $>3 - 5$ В/см. При данной напряженности электрического поля осуществляется интенсивная электроосмотическая промывка грунта до замещения объема воды, соизмеримого с объемом порового пространства грунта. При этом температура грунта может достигать $50-80^{\circ}\text{C}$. После снижения концентрации нефтепродуктов и загрязнителей, угнетающих микроорганизмы, температура грунта понижается и поддерживается в пределах $30-40^{\circ}\text{C}$, а в зону очистки вводится раствор нефтеокисляющих микроорганизмов.

Для жизнедеятельности микроорганизмов наиболее благоприятна нейтральная среда со значениями $\text{pH} = 5,5-8,5$. При протекании электрического тока значение pH вблизи анода понижается до $1,5-2,0$. В прикатодной зоне pH увеличивается до 11. Регулировка значения pH осуществляется периодическим введением в зону очистки буферных растворов: с повышенным содержанием pH – в прианодную зону и с пониженным значением pH – в прикатодную зону.

В качестве буферных растворов могут использоваться: в анодной зоне – раствор K_2HPO_4 ($\text{pH} = 9$), в катодной зоне – раствор NaH_2PO_4 ($\text{pH} = 3$). Для питания бактерий может применяться раствор KNO_3 .

В зону очистки могут периодически вводиться растворы веществ, выделяющих в процессе их разложения кислород (например, слабый раствор перекиси водорода). Зона очистки обогащается кислородом также аэрацией путем подачи воздуха под давлением $1 - 2$ атм. При наличии в зоне очистки летучих загрязнителей помимо аэрации осуществляется также вакуумная экстракция под давлением $0,3 - 0,5$ атм с последующим улавливанием паров летучих загрязнителей в угольном фильтре.

Если явление биодegradации является основным в процессе очистки, то электрическое поле используется для создания оптимального температурного режима. При этом электрический ток периодически включают и выключают, поддерживая температуру вблизи электродов в интервале $T_{\min} < T < T_{\max}$ (рис.2, кривая 1, интервалы времени I и II соответствуют периодам включения и выключения источника постоянного тока). При выключении тока температура грунта внутри зоны очистки выравнивается (рис.2, кривая 2). Вследствие диффузии становится более равномерным распределение pH .

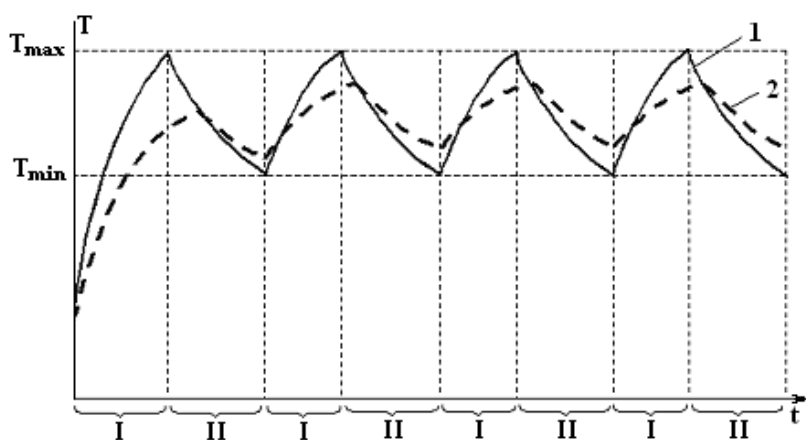


Рис. 2. Температурная зависимость во время включения (I) и выключения (II) источника постоянного тока, где 1 – температура вблизи анодов, 2 – температура между анодными и катодными электродами

Для регулирования температуры вблизи анодного электрода устанавливают датчик температуры, сигналы с которого подаются в блок включения-выключения источника постоянного тока.

В варианте in-situ стержневые или трубчатые электроды устанавливаются в грунте по кустовой (рис.3, а) или порядной схеме (рис.3, б). Кустовая схема с одним катодом, вокруг которого расположены 4 – 6 анодов, применяется при локальных загрязнениях. При этом расстояние между катодом и анодами не превышает $1-2$ м. Порядная схема, в которой число анодов и катодов примерно одинаково, применяется на участке однородного загрязнения, а расстояния между электродами удовлетворяют неравенствам

$$l \geq b \geq a, \quad (1)$$

где l – длина электрода, a – расстояние между соседними электродами в ряду, b – расстояние между анодами и катодами.

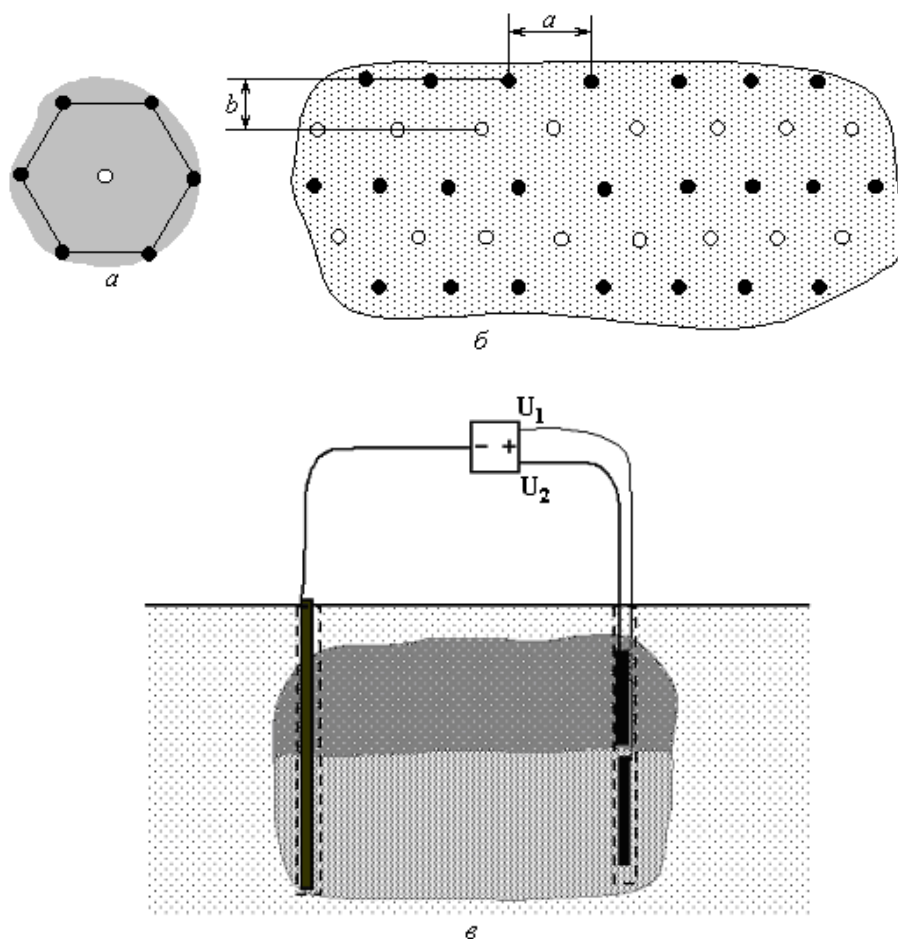


Рис. 3. Схема размещения электродов в грунте: а – кустовая схема; б – порядная схема; в – секционированные анодные электроды

Источник питания представляет собой регулируемый трехфазный выпрямитель постоянного тока с напряжением $U = 50 - 300$ В.

Минимальная напряженность электрического поля имеет место в средней части зоны очистки и должна превышать $0,05$ В/см. В зоне обслуживания, для обеспечения условий электробезопасности, контролируется шаговое напряжение, которое должно удовлетворять условию

$$U < 5 + 0,003\rho, \text{ [В]} \quad (2)$$

где ρ – минимальное удельное электрическое сопротивление грунта на поверхности зоны очистки, [Ом·м].

При очистке тонкопористых грунтов (глины, супеси) из опытных данных задается значение коэффициента α , равное количеству поровых объемов влаги, которые должны быть удалены из зоны очистки. Затем определяется удельный электрический заряд q , необходимый для очистки единицы объема грунта

$$q = \frac{\alpha \cdot n}{K}, \quad (3)$$

где n – пористость грунта, K – удельный электроосмотический перенос (количество влаги, переносимой зарядом 1 А·с).

В водонасыщенных глинах $K \approx 0,3$ см³/А·с, коэффициент α составляет $0,5 \leq \alpha \leq 10$, а удельный заряд – $200 \leq q \leq 2000$ А·ч/м³.

Зона очистки содержит, как правило, два и более слоев разнородного грунта (например, песок и глина). В слоях могут существенно различаться пористость, водонасыщенность, удельное электрическое сопротивление, концентрация загрязнителей и удельный электроосмотический перенос. Даже при наличии одного типа грунта уровень грунтовых вод разделяет зону очистки на две области.

Электрический заряд, который должен пройти через различные области для обеспечения необходимого уровня очистки, может отличаться в несколько раз. Для обеспечения необходимых режимов в разных областях очистки источник постоянного тока выполняется многоканальным, а электроды – аноды секционируются (рис. 3, в). К электродам подаются различные напряжения (U_1, U_2 на рис. 3, в). При этом значения токов в процессе очистки контролируются, а значения зарядов, проходящих через различные слои за время t_0 , вычисляются по формуле

$$Q = \int_0^{t_0} I(t) dt . \quad (4)$$

Подача воды, растворов биопрепарата и аэрация грунта осуществляются через перфорированные пластиковые инъекторы, которые устанавливаются в отдельные скважины либо вместе с анодными электродами. Откачка грязной жидкости осуществляется из перфорированных трубчатых катодных электродов. Анодные электроды в процессе очистки подвергаются электрокоррозии. Массы анодных электродов, устанавливаемых в разных слоях, должны удовлетворять условиям

$$M \geq 2Q\gamma, \quad (5)$$

где γ – электрохимический эквивалент материала, из которого изготовлен электрод; Q – полный заряд, прошедший через слой грунта за время очистки.

Электрохимический эквивалент стали равен 9 кг/(А·год), поэтому при плотности тока единицы А/м² время жизни стальных трубчатых анодов составляет несколько недель. При более продолжительных временах обработки следует применять ферросилициевые электроды, электрохимический эквивалент которых примерно в 50 раз меньше, чем у стали.

В варианте ex-situ загрязненный грунт формируется в штабель. При этом в процессе экскавации и сепарации концентрация загрязнителей и свойства грунта выравниваются. Схема очистки в штабеле показана на рис.4. Технологическое оборудование состоит из системы электропитания 1, водоснабжения 2 и аэрации или вакуумированного удаления паров летучих загрязнителей 3.

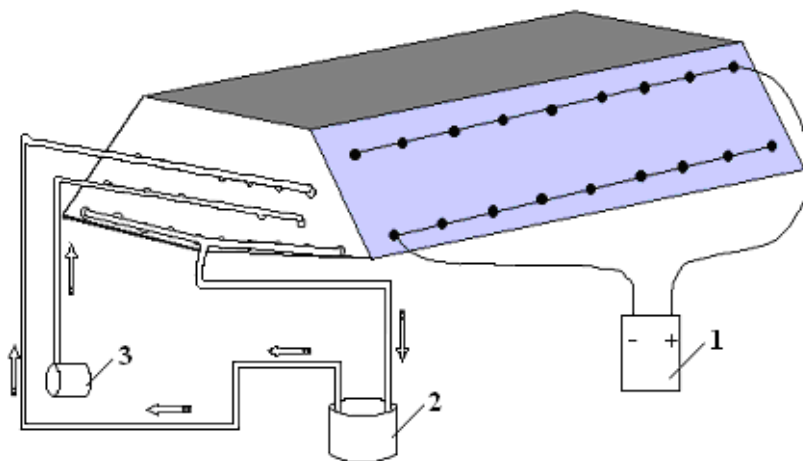


Рис. 4. Схема очистки в штабеле: 1 – система электропитания; 2 – система водоснабжения; 3 – система аэрации и удаления паров летучих загрязнителей

Загрязненный грунт после экскавации и предварительной сепарации может быть размещен в котловане, дно которого предварительно гидроизолируется. Схема проведения обработки представлена на рис.5 (обозначения оборудования те же, что на рис. 4). После завершения очистки электроды и инъекторы извлекаются из грунта без повторной экскавации. При такой схеме уменьшаются затраты электроэнергии, необходимой для создания оптимального температурного режима для биодegradации, что наиболее важно в зимний период.

Технология биоэлектрической очистки может быть проиллюстрирована на примере работ, выполненных с 1996 по 2001 г.

В 1996 г. выполнен натурный эксперимент по очистке грунта от мазута (г. Волхов). Основные характеристики работы: грунт: смесь песка и торфа; начальная концентрация – 70 г/кг; объем грунта – 30 м³, высота штабеля – 0,7 м.

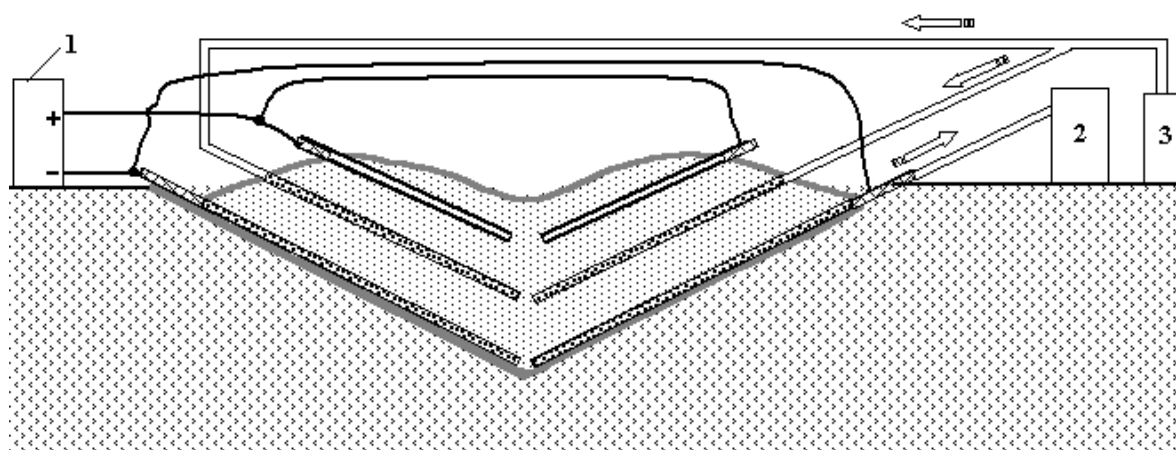


Рис. 5. Схема очистки в котловане: 1 – система электропитания; 2 – система водоснабжения; 3 – система аэрации и удаления паров летучих загрязнителей

Очистка проводилась в две стадии. Сначала осуществлялась электроосмотическая промывка грунта при средней температуре 55°C, при этом обеспечивалось истечение мазута и воды из катодных электродов (биопрепарат не вводился). После снижения концентрации мазута температура уменьшена до 35°C и был внесен биопрепарат. За 2,5 месяца очистки концентрация загрязнителей снижена в 3,5 раза.

В 1997 г. проведена в варианте in-situ очистка грунта на территории действующей автозаправочной станции (г. Оривеси, Финляндия).

Основные параметры обработки: нефтепродукты: бензин, дизель, ВТЕХ (максимальная концентрация на глубине 4 м); объем загрязненного грунта 250 м³; время обработки – 2 месяца; энергозатраты – 100 кВт·час/м³.

Схема расположения электродов – порядная, анодные и катодные электроды – стержневые ферросилициевые, инжекторы располагались в отдельных скважинах. Для биодegradации использовались местные бактерии, для которых подавались питательные растворы, вода, воздух. Посредством электрического тока в зоне очистки поддерживалась температура 30–40°C. Результаты лабораторных анализов в 7 контрольных точках представлены в табл. 1 (данные контролирующей организации SGS Inspection Services OY, Финляндия; в скобках – концентрация загрязнителей после проведения очистки).

Таблица 1. Концентрация загрязнителей до и после очистки

Номера контрольных точек	1	2	3	4	5	6	7
Содержание нефтепродуктов, мг/кг	45 (25)	2950 (40)	30 (20)	35 (< 20)	25 (< 20)	250 (< 20)	60 (< 20)
Бензол, мг/кг	–	8 (< 1)	–	–	–	–	–
Толуол, мг/кг	–	120 (5)	–	–	–	–	–
Этилбензол, мг/кг	–	240 (3)	–	–	–	–	–
Ксилол, мг/кг	–	615 (14)	–	–	–	–	–

Данные табл. 1 подтверждают эффективность проведенной очистки.

В 1997 г. была выполнена в варианте in-situ очистка грунта на территории действующей автозаправочной станции (г. Ойтти, Финляндия).

Основные параметры: загрязнитель–дизель, начальная концентрация до 8 г/кг; объем загрязненного грунта – 150 м³, глубина загрязнения 0,5–2 м; время очистки 3 месяца; энергозатраты – 200 кВт·ч/м³.

Секционированные анодные электроды выполнялись из двух ферросилициевых стержней, катодные электроды – из стальных перфорированных труб (из которых откачивалась грязная вода). Инжекторы из перфорированных пластиковых труб размещались вблизи анодных электродов (в тех же скважинах). Биопрепараты и питательные растворы вводились в грунт до подачи напряжения на

электродную систему. Очистка грунта выполнялась без остановки работы бензозаправочной станции. В результате очистки концентрация дизеля была снижена до значений < 1 г/кг.

В 2000–2001 гг. были выполнены работы по очистке загрязненного грунта непосредственно на территории бывшей заправочной станции (г. Хювинка, Финляндия) методом *ex-situ*. Работа выполнялась в два этапа: этап 1 – зимний период с 15.11.2000 по 12.04.2001; этап 2 – летний период с 08.08.2001 по 01.10.2001.

Исходное загрязнение грунта, по данным лабораторных анализов пять проб из контрольных скважин составляло: по дизелю – до 10 г/кг; по бензину – до 9 г/кг. Основным процессом во время первого этапа работ являлись электроосмотическая и гидравлическая промывка загрязненного грунта. В табл. 2 представлены обобщенные данные о затратах электроэнергии, воды и биопрепаратов во время первого этапа работ.

Таблица 2. Параметры обработки в зимний период

Наименование	Время, дни	Полные затраты на 600 м ³	Удельные затраты на 1 м ³
Источник постоянного тока	142	41300 кВт·ч	65 кВт·ч/м ³
Вакуумный насос / компрессор	142	10200 кВт·ч	16 кВт·ч/м ³
Вода	113	280 м ³	465 л/м ³
Биопрепараты и питание для микроорганизмов	102	300 кг	0,48 кг/м ³

За время первого этапа весь грунт был полностью очищен от дизеля и его содержание снижено примерно в 20 раз. Из сепаратора удалено примерно 1000 кг маслянистых фракций нефтепродуктов. Однако в половине проб содержание загрязнителя – бензина превышало норму в 5–8 раз (при норме по бензину $< 0,5$ г/кг).

После завершения первого этапа очищенная часть грунта (примерно 300 м³) перемещена обратно в котлован, а из оставшейся части (примерно 300 м³) вновь сформирован штабель.

Во время второго этапа работ основное внимание уделялось обеспечению оптимальных условий для биодеградации с интенсивной экстракцией паров летучих загрязнителей.

В табл. 3 представлены обобщенные данные о затратах электроэнергии, воды и биопрепаратов во время второго этапа работ.

Таблица 3. Параметры обработки в летний период

Наименование	Время, дни	Полные затраты на 300 м ³	Удельные затраты на 1 м ³
Источник постоянного тока	58	6280 кВт·ч	21 кВт·ч/м ³
Вакуумный насос / компрессор	43	3100 кВт·ч	10,3 кВт·ч/м ³
Вода	50	30 м ³	100 л/м ³
Биопрепараты и питание для микроорганизмов	40	275 кг	0,9 кг/м ³

Выводы

1. Разработана и испытана в полномасштабных проектах новая биоэлектрическая технология очистки грунтов от нефтепродуктов.

2. Технология может применяться: в любое время года (включая зимний период); для любых типов грунтов (включая плотные глины); в вариантах *in-situ* и *ex-situ*.

3. В основе технологии лежит применение электроустановок постоянного тока для обеспечения следующих явлений в загрязненном грунте:

- обеспечение оптимальной температуры для биodeградации органических загрязнителей (время биodeградации загрязнителей сокращается до нескольких месяцев);
 - электроосмотическая отмывка загрязненных мелкопористых грунтов путем электроосмотического переноса воды и загрязнителей;
4. Электроустановки применяются совместно с вакуумной экстракцией паров летучих органических загрязнителей, а также с гидравлической промывкой крупнопористых грунтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2122904 РФ. МКИ⁴ В09 С1/10, С02 F3/34, С12 Q1/02, E02 В15/04. Способ очистки капиллярно-пористой среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Саксон В.М., Алексеев П.В., Казаров Г.С., Кузнецов С.А., Липатов В.В. Оpubл. 10.12.98. Бюл. № 34.
2. Патент 2100485 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22. Устройства для очистки капиллярно-пористой среды / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Саксон В.М., Казаров Г.С., Кузнецов С.А., Липатов В.В. Оpubл. 27.12.97. Бюл. № 36.
3. Патент 2125121 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22, В09 С1/00. Способ очистки грунта от органических загрязнений / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. Оpubл. 20.01.99. Бюл. № 2.
4. Патент 2125122 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22, В09 С1/00. Устройства для очистки грунта от органических загрязнений / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. Оpubл. 20.01.99. Бюл. № 2.
5. Патент 21267720 РФ. МКИ⁴ В03 В9/02, В09 С1/00. Способ очистки области загрязненного неоднородного грунта/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А. Оpubл. 27.05.01. Бюл. № 15.
6. Патент 2177379 РФ. МКИ⁴ В09 С1/00, 1/10. Способ биоэлектрической очистки грунта от органических загрязнений/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А., Векстен Б., Иммонен Я., Кранк А. Оpubл. 27.12.01. Бюл. № 36.
7. Патент 2177380 РФ. МКИ⁴ В09 С1/00, 1/10. Устройство для биоэлектрической очистки грунта от органических загрязнений/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А., Векстен Б., Иммонен Я., Кранк А. Оpubл. 27.12.01. Бюл. № 36.
8. *Тихомолова В.П.* Электроосмос. М., 1989.
9. Patent 5074986 US. Int. Cl⁵ C25 C1/22. Electroosmosis techniques for removing materials from soil/ Probst R.F., Renaud P.C., Shapiro A.P., Filed dates 06.06.89.
10. Patent 5137608 US. Int. Cl⁵ C25 C1/22. Electrochemical decontamination of soils or slurries / Acar Y.B., Gale R.J., Filed dates 30.11.89.
11. *Lageman R., Pool W., Seffinga G.A.* Theory and practice of electro-reclamation / Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies, June 19–21, 1989.

Поступила 16.04.03

Summary

The article summarizes results from research, development, and applications of an integrated technology for bioelectrical remediation of petroleum-hydrocarbon-based contaminants (gasoline, BTEX, diesel, heavy oil). The remediation occurs as a result of electro-osmotic transfer of the contaminated liquids, hydraulic-based filtration, biodegradation of the petroleum-hydrocarbon contaminants, and gas-vaporization of the light fractions. The efficiency of the phenomena's is in correlation with the parameters of the soil and the concentration of the contaminants; it can be controlled in the process of remediation. The technology is described in two different forms of applications: in-situ treatment and ex-situ treatment. The technology is tested in one pilot demonstration project and three full-scale projects for soil remediation of gas stations. The results of the research and development confirm the applicability of the integrated bioelectrical technology in different seasons and for all possible soils.