

УДК 624.13:504.062.4

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ

Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р.

Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Стерлитамак, e-mail: nbikovsky@list.ru

Электрохимический метод очистки грунтов, заключающийся в пропускании электрического тока небольшой величины, отличается достаточно высокой эффективностью при загрязнении нефтепродуктами, фенолами, солями, тяжелыми металлами и другими химическими веществами. Очистка может реализовываться за счет целого комплекса физических, химических и биологических процессов, среди которых наибольшее значение имеют электрокинетическое перемещение загрязняющих веществ, окисление и испарение компонентов. Установлено, что для эффективного удаления различных видов загрязняющих веществ необходимо «пропустить» через грунт определенное количество электричества, например для загрязненного нефтепродуктами чернозема – $0,96 \cdot 10^7$ Кл/кг нефтепродуктов. Рассмотрена схема размещения анодов и катодов, позволяющая снизить сопротивление между электродами за счет создания в межэлектродном пространстве электрического поля, близкого к однородному. В представленной работе приводится вариант расчета электрических параметров установки по электрохимической очистке нефтезагрязненных грунтов, состоящей из цилиндрических анодов и катодов, погруженных на полную глубину загрязнения. Данный расчет позволяет определять количество электродов, электрический ток между ними и напряжение в зависимости от свойств грунта, площади, глубины загрязнения обрабатываемого участка, геометрических параметров электродов и требуемой степени очистки.

Ключевые слова: электрохимическая очистка, нефтезагрязненная почва, электроды, углеводороды, электрический ток, электрическое поле, грунт, очистка

THE CALCULATION OF ELECTRICAL PARAMETERS FOR ELECTROCHEMICAL CLEANING OF OIL CONTAMINATED SOILS

Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskiy N.A., Kadyrov R.R.

The Branch of Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
«Ufa State Petroleum Technical University», Sterlitamak, e-mail: nbikovsky@list.ru

The electrochemical method of soil cleaning by passing a small amperage has rather high efficiency for oil products, phenols, salts, heavy metals, and other chemicals pollution. Cleaning can be realized through a whole complex of physical, chemical and biological processes. The most important are the electrokinetic movement of the pollutant, the oxidation and evaporation of the components. It has been established that for effective cleaning of various types of oil-contaminated soils it is necessary to «pass» a certain amount of electricity through the soil, for example, for chernozem – $0.96 \cdot 10^7$ C/kg of oil products. The arrangement of anodes and cathodes that reduces the resistance between the electrodes by creating in the interelectrode space an electric field close to homogeneous is considered. This calculation allows to determine the number of electrodes, the amperage between them, the voltage depending on the properties of the soil, the area, the depth of contamination of the treated area, the geometric parameters of the electrodes and the required degree of cleaning.

Keywords: electrochemical cleaning, oil contaminated soil, electrodes, hydrocarbons, electric current, electric field, soil, cleaning

Электрохимический метод очистки грунтов, заключающийся в пропускании электрического тока небольшой величины, отличается достаточно высокой эффективностью при загрязнении нефтепродуктами, фенолами, солями, тяжелыми металлами и другими химическими веществами [1]. Его главное преимущество – это возможность проводить очистку на глубине до нескольких метров *in situ*, без изменения структуры грунта, его извлечения и транспортирования. Такие технологии могут применяться даже в случаях загрязнения подземных вод [2].

Электрохимическая очистка может реализовываться за счет целого комплекса

физических, химических и биологических процессов. К физическим процессам относится электрокинетическое перемещение загрязняющего вещества в электрическом поле по направлению к электродам, откуда оно может откачиваться при помощи насосов. При электроразогреве грунта происходит частичное испарение загрязняющих веществ, например легких нефтяных углеводородов. Возможно также прямое и косвенное окисление некоторых компонентов с образованием газообразных веществ.

В случае необходимости очистки загрязненных подземных вод применяется несколько вариаций технологии. При одном из вариантов создается ряд скважин с элек-

тромами, расположенных специальным образом, чтобы создавался направленный поток загрязненной воды к катодной скважине с последующим удалением из нее [3]. В другом варианте возможно использование комплекса из электродов и активных геохимических барьеров. Последние располагаются между катодом и анодом, чтобы электрокинетический поток загрязненных вод неминуемо проходил через блок с сорбентом или химическими реагентами [4].

Точно оценить вклад тех или иных процессов, происходящих с загрязняющими веществами в грунте, достаточно тяжело, так как почвенная среда не является инертной электрохимической ячейкой и требует учета всех сложных химических, физических и биологических явлений, наблюдаемых в ней. Тем не менее можно выделить ряд общих закономерностей, характерных для электрохимических процессов очистки почв.

Цель исследования: анализ особенностей протекания электрохимической очистки грунтов различных типов от нефтяных углеводородов в присутствии высокоминерализованного солевого раствора (условия, соответствующие загрязнению почв при нефтяной добыче) и определение электрических параметров процесса очистки. В частности, определяются ток и напряжение между электродами в зависимости от удельного сопротивления почвы и геометрии расположения электродов, а также энергозатрат для достижения требуемой степени очистки.

Материалы и методы исследования

В представленной работе приводится вариант расчета электрических параметров установки по электрохимической очистке нефтянозагрязненных грунтов, позволяющий определять количество электродов, электрический ток между ними, напряжение в зависимости от свойств грунта, площади, глубины загрязнения обрабатываемого участка, геометрических параметров электродов и требуемой степени очистки.

Расчеты проводились на основе анализа экспериментальных данных по очистке модельной среды (а именно почвы разных типов, в которую вносилось заданное количество нефти и солевого раствора, по составу соответствующего пластовым водам нефтяного месторождения) за счет пропускания электрического тока малого напряжения [5]. Процесс обработки электрическим током осуществлялся в открытой ячейке, имеющей форму параллелепипеда, изготовленной из оргстекла, куда помещалась навеска подготовленной почвы. Через почву пропускался электрический ток различной

плотности в течение интервалов времени от 30 до 90 мин. Измерение концентрации нефтяных углеводородов до и после проведения обработки проводилось методом инфракрасной спектроскопии при помощи концентратомера нефтепродуктов. Дополнительно определялись вольт-амперные характеристики грунтов, а также их некоторые физико-химические параметры (например, электропроводность, плотность и др.).

Результаты исследования и их обсуждение

Процессы, протекающие при пропускании электрического тока через загрязненный грунт, являются сложными и многофакторными. Эффективность очистки во многом зависит от характеристик используемых электродов: материала, из которого они изготовлены, размеров и формы, а также их расположения в грунте.

Глубина погружения электродов зависит от степени проникновения загрязняющих веществ в грунт.

Одним из определяющих параметров является материал, из которого изготовлены электроды. Достаточной прочностью обладают электроды из стали, однако они подвержены коррозионному разрушению из-за процессов окисления, в первую очередь для анодов. Поэтому рациональнее изготавливать аноды из графита. Установлено, что использование углеродных электродов создает оптимальные условия для процессов электроокисления нефтяных углеводородов [6]. Для интенсификации электрокоагуляции аноды могут выполняться из железа или алюминия, которые при растворении будут образовывать гидроксиды. Высокой эффективности электрохимической очистки в водных системах позволяет достичь использование платины, оксида свинца, титана [7, 8]. Однако дороговизна, возможность повреждений в почвенной среде, необходимость большого количества материала при очистке обширных площадей в полевых условиях делает их использование экономически нецелесообразным.

Большое влияние на эффективность очистки оказывает форма и расположение электродов. В работах [9, 10] проведено исследование особенности электрических полей при различном размещении электродов в загрязненном грунте.

При использовании плоских электродов создается однородное электрическое поле, что способствует большей эффективности электрохимических процессов, однако их установка в грунт проблематична. Наиболее технологичным является использование цилиндрических электродов, так как для их

установки можно применять мобильные буровые установки или ручные мотобуры с требуемым диаметром шнека. Схема размещения цилиндрических электродов (анодов и катодов) должна обеспечивать создание в загрязненном грунте электрического поля близкого к однородному. Эта проблема решается за счет размещения анодов и катодов в шахматном порядке, соединенных отдельными шинами (рис. 1 [5]).

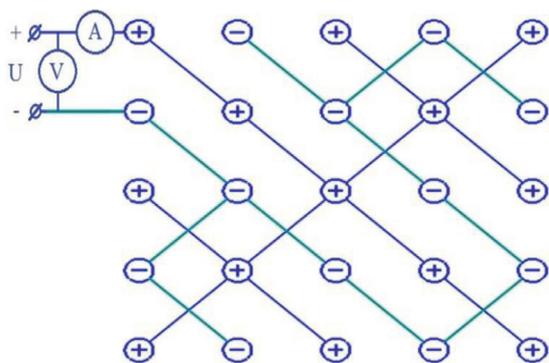


Рис. 1. Схема расположения цилиндрических электродов

Размещение электродов по схеме, приведенной на рис. 1, позволяет снизить со-

противление между электродами за счет создания в межэлектродном пространстве электрического поля близкого к однородному, структура которого представлена на рис. 2.

Такой тип соединения позволяет пропускать необходимое количество зарядов при напряжении, безопасном для окружающей среды и живых объектов (до 6–12 В).

Ранее было установлено [11, 12], что для эффективной очистки различных видов нефтезагрязненных грунтов необходимо «пропустить» через грунт определенное количество зарядов, например для чернозема – $0,96 \cdot 10^7$ Кл/кг нефтепродуктов, для глины – $0,63 \cdot 10^7$, для суглинка – $0,93 \cdot 10^7$, для песка – $1,34 \cdot 10^7$ Кл/кг нефтепродуктов. Поэтому необходимо определить вольт-амперную зависимость для указанного способа размещения электродов, связывающую геометрические параметры используемых электродов и свойства обрабатываемого грунта.

Плотность электрического тока, протекающего между электродами, определяется удельным сопротивлением грунта ρ и напряженностью электрического поля E :

$$j = \frac{1}{\rho} E. \quad (1)$$

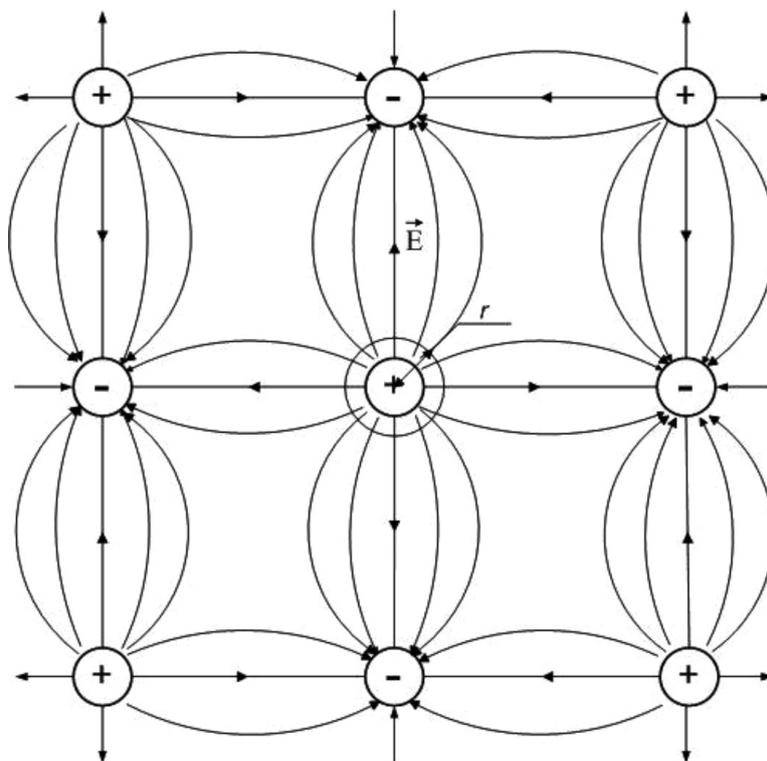


Рис. 2. Структура электрического поля в межэлектродном пространстве

Для определения напряженности электрического поля, создающегося электродами, воспользуемся первым уравнением Максвелла:

$$\int \vec{E} d\vec{S} = \frac{\sum q}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (2)$$

где q – заряд, охватываемый поверхностью; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды (грунта); $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная.

Интегрирование проводится по цилиндрической поверхности радиуса $R \leq r \leq L$, ось симметрии которой совпадает с осью симметрии положительного электрода (анода), а высота равна глубине погружения электрода.

Из симметрии силовых линий напряженности электрического поля следует

$$E \cdot 2\pi r H = \frac{\sigma \cdot 2\pi R H}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3)$$

где σ – поверхностная плотность заряда электрода;
 R – радиус электрода.

Из последнего уравнения следует

$$E = \frac{\sigma R}{\epsilon \epsilon_0 r}. \quad (4)$$

Поверхностная плотность заряда определяется потенциалом электрического поля электрода. Учитывая, что напряженность и потенциал электрического поля связаны отношением

$$E = -grad\phi, \quad (5)$$

где $grad$ – оператор градиента, с учетом осевой симметрии (цилиндрическая система координат), получим

$$\Delta\phi = \frac{\sigma R}{\epsilon \epsilon_0} \ln \frac{r}{R}. \quad (6)$$

Принимая во внимание, что при $r = L$ – расстояние между разноименными электродами, разность потенциалов $\Delta\phi = U$, где U – напряжение между электродами, получим

$$U = \frac{\sigma R}{\epsilon \epsilon_0} \ln \frac{L}{R}. \quad (7)$$

С учетом данного соотношения напряженность электрического поля между электродами можно оценить по формуле

$$E = \frac{U}{r \ln \frac{L}{R}}. \quad (8)$$

Таким образом, плотность электрического тока в пространстве между электродами определится соотношением

$$j = \frac{U}{\rho r \ln \frac{L}{R}}, \quad (9)$$

а электрический ток от одного анода:

$$I = \int j ds \approx \frac{2\pi H}{\rho \ln \frac{L}{R}} U. \quad (10)$$

Из последнего соотношения видно, что при заданном напряжении между электродами сила тока с увеличением расстояния L уменьшается, а с увеличением глубины погружения – увеличивается.

На рис. 3 представлена вольт-амперная характеристика (зависимость тока анода от напряжения между электродами) при различном расстоянии между электродами.

Следует учитывать, что удельное сопротивление грунтов зависит от степени загрязнения, влажности и типа почв. В реальных условиях оно может значительно меняться не только в зависимости от времени года, но и от погодных условий (например, обилия осадков, температуры и влажности атмосферного воздуха, интенсивности процессов испарения и т.д.). Для почв с влажностью около 40%, содержащих более 1000 мг нефтепродуктов на 1 кг, данная величина изменится от 0,93 Ом·м для песчаного грунта до 1,069 Ом·м для чернозема.

Как видно из рис. 2, «элементарная» ячейка площадью $2L \times 2L$ содержит 5 анодных и 4 катодных электрода. Следовательно для обработки участка почвы, загрязненной нефтепродуктами, площадью S потребуется $k = \frac{S}{4L^2}$ ячеек. В таком случае количество анодов составит $Z_A = 5k = \frac{5S}{4L^2}$.

Суммарный ток между электродами определится по формуле

$$I_s = \frac{5\pi S H}{2L^2 \rho \ln \frac{L}{R}} U, \quad (11)$$

а энергопотребление составит

$$W_s = I_s U t, \quad (12)$$

где t – время обработки нефтезагрязненного участка, определяемое начальной концентрацией нефтепродуктов в почве [7].

Приведенные соотношения позволяют проводить расчеты по определению числа электродов и напряжения между ними, времени обработки при заданной площади и глубине загрязнения, свойствах загрязненного грунта и требуемой степени очистки.

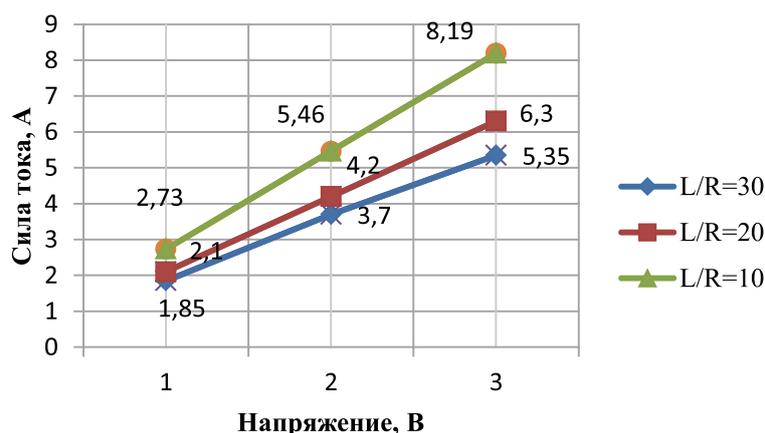


Рис. 3. Зависимость тока анода от напряжения при различном расстоянии между электродами

Заключение

Использование электрохимических процессов для снижения концентрации загрязняющих веществ в почвенной среде представляет большой интерес прежде всего из-за возможности очистки по всей глубине загрязнения и мобильности установок для реализации этого способа. Однако при внедрении технологии такого типа необходим системный подход, основанный на анализе множества факторов, что представляет значительную сложность. Зачастую для подбора оптимальных условий протекания процесса в каждом конкретном случае требуются предварительные лабораторные испытания до проведения полномасштабных работ в полевых условиях. Использование полученных в данной работе закономерностей и выведенных на их основе расчетов электрических параметров позволит упростить процесс реализации предложенного способа.

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

Список литературы

1. Королёв В.А., Нестеров Д.С. Итоги международной конференции EREM-2017 – Электрокинетическая очистка грунтов от загрязнений // Инженерные изыскания. 2017. № 10. С. 14–22.
2. Простов С.М. Физические предпосылки очистки грунтовых массивов от загрязнений электрохимическим методом // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 2. С. 136–139.

3. Lynch R. Electrokinetic Barriers for Preventing Groundwater Pollution. Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater. 2009. P. 335–357.

4. Yunfeng X., Jiangpeng L., Wei X. Enhanced remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by electrokinetic-permeable reactive barriers with different reagents. Environmental Science and Pollution Research. 2018. vol. 25. P. 1–12. DOI: 10.1007/s11356-018-3842-9.

5. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovsky N.A., Kadyrov R.R. The Electrochemical Method of Oil-Contaminated Soil Remediation. Key Engineering Materials. 2017. vol. 743. P. 314–318. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.743.314.

6. Zhou W., Rajic L., Chen L. Activated carbon as effective cathode material in iron-free Electro-Fenton process: Integrated H₂O₂ electrogeneration, activation, and pollutants adsorption. Electrochimica Acta. 2018. vol. 296. P. 317–326. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.052.

7. Rada E., Istrate I., Ragazzi M., Andreottola G., Torretta V. Analysis of Electro-Oxidation Suitability for Landfill Leachate Treatment through an Experimental Study. Sewage and Landfill Leachate. 2016. P. 149–172. DOI: 10.1201/b20005-13.

8. Guedes P., Mateus E.P., Couto N., Magro C., Mosca A., Ribeiro A. B. Electrodialytic process applied for phosphorus recovery and organic contaminants remediation from sewage sludge. Electrokinetic remediation (EREM-2014): Book of abstracts. 2014. P. 101–102.

9. Ferrarese E., Andreottola G. Application Of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants. Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy. 2010. vol. 13. P. 343–372.

10. Streche C., Cocarta D.M., Istrate I., Badea A.A. Decontamination of Petroleum-Contaminated Soils Using The Electrochemical Technique: Remediation Degree and Energy Consumption. Scientific Reports. 2018. vol. 13. P. 1–14. DOI: 10.1038/s41598-018-21606-4.

11. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов // Бултеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 124–129.

12. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Электрохимическая очистка нефтезагрязненных грунтов // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 47–51.