

УДК 624.131.4:502.55

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГРУНТОВ ОТ РАСТВОРОВ КИСЛОТ НА ОДНОМЕРНОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ МОДЕЛИ**

Вахьянов Е.М. ст. преподаватель, Фарзиев Р.М. студент гр. ФПС-161 V курс,  
Васильев Я.В. студент гр. ФПС-161 V курс  
Научный руководитель: Простов С.М., д.т.н., профессор  
Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева  
г. Кемерово

В настоящее время одной из глобальных проблем человечества считается загрязнение окружающей среды вследствие антропогенного воздействия человека [1-3]. Одним из видов воздействий на окружающую среду является загрязнение грунтов различными химическими веществами: нефтепродуктами, тяжелыми металлами, радионуклидами, кислотами, щелочами и т.д. [4]. Наиболее опасными загрязнителями являются кислоты [5]. На сегодняшний день кислоты широко применяются в самых разных сферах промышленности. Главным рынком потребления серной кислот является производство минеральных удобрений. Серную кислоту используют в металлургической и горнодобывающей промышленности, а также применяют при обогащении руд меди и урана. Она используется в качестве электролита во всех свинцово-кислотных аккумуляторах. Серная кислота необходима для производства других кислот, таких как, соляная, азотная и фосфорная. Кроме того, ее применяют в производстве взрывчатых веществ в качестве одного из компонентов для производства тринитротолуола (TNT). В нефтехимической промышленности серную кислоту используют для осушения масел, керосина и парафина. При производстве изоктана серная кислота применяется в качестве катализатора, в свою очередь изоктан является одним из важнейших компонентов бензина.

Таким образом, серная кислота – это важный компонент многих технологических процессов, она остается одним из самых популярных химических реагентов, применяемых в промышленности в массовом масштабе [6].

В 2016-2020 гг производство серной кислоты в России выросло на 19,7% и достигло 14 млн т. Увеличение выпуска обусловлено повышением спроса со стороны отечественных производителей минеральных удобрений, восстановлением имеющихся производственных мощностей и созданием новых.

По прогнозам BusinesStat, в последующие годы выпуск серной кислоты в стране продолжит стабильно расти и к концу 2025 г достигнет 18,1 млн т, что превысит значение 2020 г на 29,3% [7].

Отдельно необходимо отметить применение серной кислоты при добыче медной и урановой руды. Метод добычи заключается в закачке кислоты в

массив горных пород с высоким содержанием металлов. Кислота окисляет металл, образуя сульфиды меди или урана, которые в дальнейшем вымываются водой. Затем из добытых растворов солей экстракцией растворителем, электролизом или химическим осаждением извлекается ценный металл. При таком виде добычи также происходит утечка кислот за пределы пластов, богатых медью или ураном [8]. В последние годы наблюдалось увеличение экспортных отгрузок серной кислоты в Казахстан: с 0,13 млн т в 2016 г до 0,34 млн т в 2020 г. Страна является мировым лидером по добыче природного урана и использует значительные объемы серной кислоты в процессе добычи урановых руд [7].

Поскольку сфера применения серной кислоты очень обширна, а специфика ее производства не позволяет производить продукт самостоятельно на предприятиях-потребителях, то рост объемов производства приводит к росту объемов транспортировки продукции. Транспортировка и хранение кислот требует соблюдения повышенных мер предосторожности, однако не смотря на это часто происходят аварийные ситуации, приводящие к разливу реагента в промышленных масштабах.

Так, например, по данным портала РИА Новости с 2009 по 2013 год произошло 8 крупных аварий, привлекая к попаданию серной кислоты в грунт и почву [9].

17 февраля 2013г. на ведомственной железнодорожной ветке Среднеуральского медеплавильного завода произошло масштабное чрезвычайное происшествие в результате которого сошло с рельс 14 цистерн с серной кислотой, что привело к утечке около 560 т реагента [10]. 27 февраля 2018г. – утечка серной кислоты на станции Орехово-Зуево в Подмоскowie [11]. 22 июня 2020г. Интерфакс сообщил о разливе серной кислоты в Северо-Енисейском районе Красноярского края [12].

В зависимости от геологических условий, особенности расположения грунтовых вод и объемов утечки реагентов масштабы загрязнения могут достигать десятков километров. Для своевременного принятия мер по ликвидации последствий утечек, а также для определения масштабов загрязнения необходимо производить мониторинг концентрации реагента в грунтах оперативными методами.

Все методы очистки грунтов, согласно В. А. Королёву [13], можно разделить на три группы:

- методы удаления (извлечения) загрязнений из грунта;
- методы локализации загрязнений внутри грунтового массива;
- методы деструкции загрязнений (подавления токсичности) в массиве.

Методы удаления загрязнений из грунта предусматривают удаление вредных компонентов за счет их извлечения из грунтового массива, его очистки тем или иным способом. При этом изъятые из массива загрязнители требуют последующей утилизации за пределами массива при помощи отдельной технологии. Для этого используются машинное изъятие загрязненных грунтов (экскавация), промывка, экстракция, выщелачивание, вакууми-

рование, электрохимическое и электрокинетическое удаление, биовыщелачивание и др. способы.

Методы локализации загрязнений внутри грунтового массива основаны на применении и устройстве различных барьерных технологий: создании защитных экранов (барьеров), термолокализации, инъекционных экранов, сорбционных и ионообменных экранов, химической иммобилизации, и др.

Методы разрушения загрязнений (снижения их токсичности в массиве) основаны на механическом разрушении, способах газовой и химической нейтрализации, термодеструкции, дезинфекции, детоксикации, гидrolитическом разложении, окислении, микробиологической деструкции (при использовании препаратов с микроорганизмами) и т. д.

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 [13].

При электрообработке грунта, загрязненного неорганическими веществами, происходят следующие физико-химические процессы, определяющее изменение удельного электросопротивления (УЭС).

В процессе очистки на величину УЭС влияют следующие параллельно происходящие процессы: осушение грунта, перемещение экотоксиканта под воздействием электрического тока, образование солей в результате протекания химической реакции между кислотой и примесями, содержащимися в грунте, формирование и перемещение ионов солей и кислот.

При высоком содержании кислот первичный нагрев грунта, вызванный электрохимической обработкой, может привести к увеличению интенсивности испарения воды и увеличению концентрации кислоты, что в свою очередь приводит к росту УЭС.

Необходимо отметить, что в зависимости от состава глинистого грунта он может содержать от сотых долей процента до нескольких процентов металлов, таких как железо, алюминий, марганец и т.д.[21]. Загрязнение грунта кислотами приводит к началу реакции обмена между оксидами металлов и кислотой с образованием солей и выделением водорода. В зависимости от содержания в грунте оксидов металла и концентрации загрязнителя, содержание сформированных солей и остатков кислот может быть разным, поэтому в рамках этой статьи оба процесса будут описаны как равнозначные.

При электролизе водного раствора соли или щелочи на катоде, в зависимости от активности восстанавливающегося металла, возможны следующие реакции: восстановление катионов металла, восстановление водорода из воды. Легче всего восстанавливаются наименее активные металлы, расположенные в ряду активности после водорода. Наиболее активные металлы являются сильными восстановителями, поэтому обратный процесс – восстановление активных металлов из соединений осуществить сложно. В связи с этим, при электролизе водных растворов солей активных металлов на катоде проте-

кает восстановление не катионов этих металлов, а воды с образованием водорода. Для металлов со средней химической активностью, расположенных в ряду активности после алюминия, на катоде происходят одновременно две реакции – образование водорода и выделение металла [14].

Если рассматривать электролиз раствора серной кислоты, то кислота будет диссоциировать на ионы полностью в результате двухступенчатой реакции. Во время пропускания через раствор постоянного электрического тока к катоду будут перемещаться ионы водорода, которые восстанавливаются, а вблизи анода будут концентрироваться сульфат-ионы, которые однако не окисляются в водных растворах, поскольку легче окисляется вода, таким образом, со стороны катода будет выделяться водород, а со стороны анода – кислород.

Опираясь на вышеописанные механизмы протекания реакций, можно сделать вывод, что электрохимическая очистка грунтов от загрязнения кислотами, солями и щелочами будет протекать похожим образом, разлагая их на положительно и отрицательно заряженные ионы, перемещая ионы к катоду и аноду соответственно. В зависимости от эктоксиканта в районе стержней будут оседать разные компоненты загрязнителя (металлы, кислотные остатки и т.д.).

Ранее в лаборатории КузГТУ на одномерной физической модели были исследованы процессы, протекающие при электрохимической очистке массива от нефтезагрязнений, описанные в работах [15-17], а также разработан метод мониторинга загрязнения грунтов по измерению УЭС [18-20].

Для определения степени загрязнения грунтов кислотами можно использовать способность кислот проводить электрический ток и тем самым изменять удельное сопротивление грунта. Сам по себе грунт является плохим проводником электрического тока, например, глинистый грунт имеет удельное сопротивление от 20 до 60 Ом·м (в зависимости от влажности), в то время как 10% раствор серной кислоты обладает сопротивлением 0,025 Ом·м.

Для изучения эффективности применения электрохимического метода при очистке грунтов от загрязнения кислотами в лабораторных условиях было произведено загрязнение глинистого грунта с влажностью 20% раствором 50% серной кислоты, до концентрации чистой кислоты в грунте 1%.

Физическая модель представляет собой грунтовый массив в цилиндрической оболочке, который является участком зоны электрохимической обработки с расстоянием между электродами в горизонтальном положении 300 мм. Методика эксперимента включала измерение УЭС загрязненного грунта с помощью датчиков-зондов, изготовленных из четырехжильного медного кабеля. Датчики-микрозонды с расстоянием между контактами 10 мм погружены в грунт на глубину 70 мм. Измерительным прибором является каротажный прибор КП-2, реализующий измерения УЭС на постоянном токе в импульсном режиме с автоматической компенсацией поляризации, разработанный в КузГТУ (рис. 1)

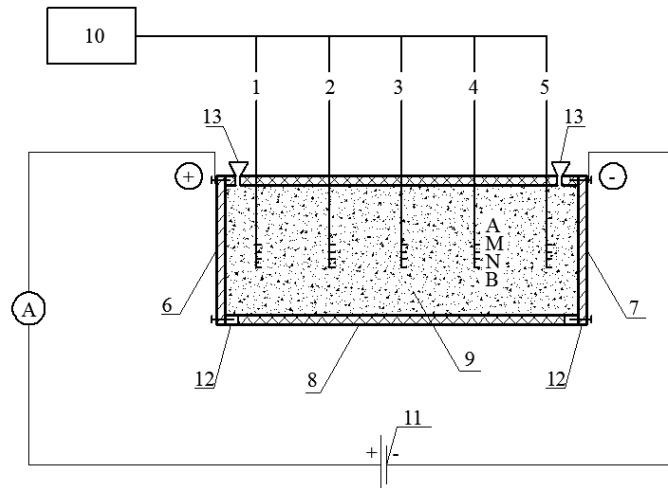


Рис.1. Схема экспериментальной лабораторной установки - "одномерная модель":

1–5 – четырехэлектродные датчики-зонды №1–5; 6 – положительный электрод (анод); 7 – отрицательный электрод (катод); 8 – полиэтиленовая труба  $\varnothing 160$  мм; 9 – обрабатываемый загрязненный грунт; 10 – каротажный прибор КП-2; 11 – источник питания постоянного электрического тока Б5-50; 12 – дренажные отверстия; А, М, N, В – медные микроэлектроды; 13 – отверстия для подачи активного вещества

На рис. 2, 3 представлены графики изменения показаний УЭС грунта по пяти датчикам на протяжении 136 часов электрохимической обработки.

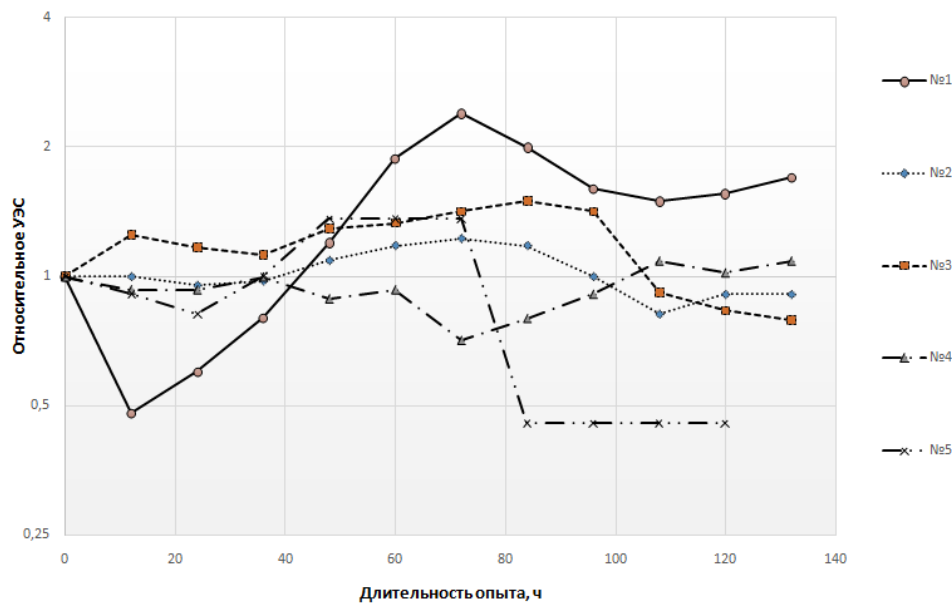


Рисунок 2 –Графики изменения относительного УЭС массива при электрохимической очистке от загрязнения кислотой:

1 – четырехэлектродный датчик-зонд № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4; 5 – № 5

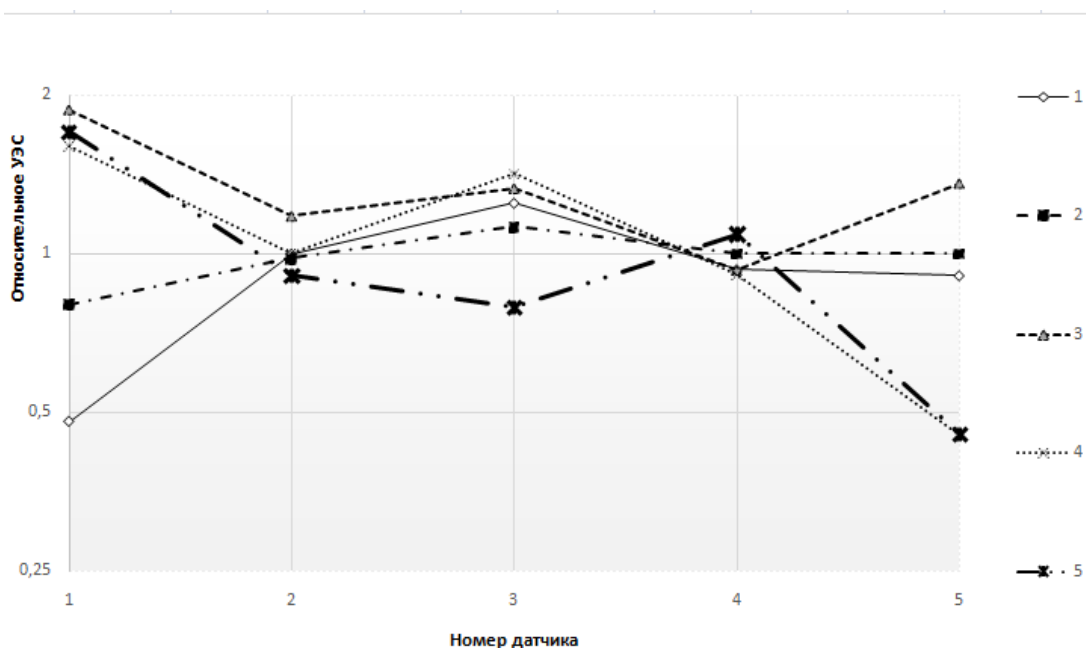


Рисунок 3 - Изменение УЭС загрязненного кислотой грунта при электрохимической обработке:

1 – начало обработки (12 часов); 2 – через 1,5 сут; 3 – 2,5 сут; 4 – 4 сут; 5 – 6 сут.

Учитывая то, что при электрохимической обработке параллельно протекает несколько процессов и нет возможности в чистом виде утверждать о каком-то одном явлении, можно оценить, в какие временные промежутки преобладают те или иные процессы.

На первом этапе, под действием электрического тока запускается процесс электролиза. Со стороны анода (датчик 1) начинается разложение молекул воды, с выделением чистого кислорода. В ходе этого процесса кислотность грунта увеличивается и значения УЭС снижаются (линия 1, рис. 3).

Через первые сутки (линия 2, рис. 3) начинает проявляться эффект осушения грунта за счет его нагрева под действием электрического тока. Испарение воды приводит к увеличению концентрации загрязнителя в грунте, снижению скорости протекания электролиза и как следствие увеличению УЭС, что регистрируется на датчиках 1, 4 и 5.

По истечении двух суток процессы испарения, электролиза замедляются и начинает преобладать электроосмотическое движение жидкости в грунте. В последующие четверо суток под действием электрического тока, кислота и растворы ее солей перемещаются от анода к катоду (графики 3-5, рис. 3). Это приводит к осушению грунта, росту УЭС со стороны анода (датчик 1), а со стороны катода к увеличению концентрации раствора кислоты, что приводит к формированию зоны грунта с пониженным (датчик 5) удельным сопротивлением.

Таким образом, использование электрофизического метода мониторинга позволяет в реальном масштабе времени оценивать пространственно-

временные процессы при обработке грунтов, загрязненных неорганическими экотоксикантами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремов, А.В., Оценка уровня загрязнения окружающей среды вновь вводимыми в эксплуатацию предприятиями-загрязнителями окружающей среды // Экономика и управление. - 2014. - № 1. - С. 35-42.

2. Махотлова, М.Ш. Человек, окружающая среда и загрязнение природной среды / М.Ш. Махотлова, М.Х.Ахматова // Молодой ученый. - 2015. - № 21 (101). - С. 59-62.

3. Булдаков, С.И. Загрязнение окружающей среды в районе автозаправочных станций // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. - 2005. - № 6. - С. 122-124.

4. Шабанов, Е.А. Анализ основных источников загрязнения грунтов в Кузбассе / Е.А.Шабанов, М.В.Гуцал // Сборник материалов VI всероссийской, 59-й научно-практической конференции молодых ученых с международным участием РОССИЯ МОЛОДАЯ. - 2014. - С. 85.

5. Кочетова, Ж.Ю. Совокупное влияние тяжелых металлов и нитратного азота на изменение кислотности грунтов урбанизированной территории / Ж.Ю.Кочетова, В.М.Умывакин, А.Т.Козлов, А.Н.Ларионов, О.И.Поливаев, Д.В.Гедзенко// Успехи современного естествознания. - 2020. - № 12. - С. 104-109.

6. Серная кислота – „едкая кровь” промышленности // Группа РСС URL: <https://www.products.pcc.eu/ru/blog/%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F-%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0-%D0%B5%D0%B4%D0%BA%D0%B0%D1%8F-%D0%BA%D1%80%D0%BE%D0%B2%D1%8C-%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D1%8B/> (дата обращения: 23.02.2021).

7. Анализ рынка серной кислоты в России в 2016-2020 гг, оценка влияния коронавируса и прогноз на 2021-2025 гг. BUSINESSSTAT, 2021.

8. Меретуков, М. А. Подземное выщелачивание медных руд. Часть 1 // Цветные металлы. - 2018. - №3.

9. Случай утечки серной кислоты в 2009-2013 годах // РИА Новости URL: <https://ria.ru/20130217/923359770.html> (дата обращения: 23.02.2021).

10. На сумзе большой разлив серной кислоты. последствия все еще ликвидирую // ЕТВ URL: [https://ekburg.tv/novosti/obshhestvo/2013-02-18/na\\_sumze\\_bolshoj\\_razliv\\_sernoj\\_kisloty\\_posledstvija\\_vse\\_eshhe\\_likvidiruju](https://ekburg.tv/novosti/obshhestvo/2013-02-18/na_sumze_bolshoj_razliv_sernoj_kisloty_posledstvija_vse_eshhe_likvidiruju) (дата обращения: 23.02.2021).

11. В Подмосковье произошел разлив серной кислоты из железнодорожной цистерны // РБК URL: <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5a94f1149a7947cf0b092d0f> (дата обращения: 23.02.2021).

12. Серная кислота вылилась из автоцистерны в результате ДТП в Красноярском крае // Интерфакс URL: <https://www.interfax.ru/russia/714145> (дата обращения: 23.02.2021).

13. Королев, В.А. Электрохимическая очистка грунтов от экотоксикантов: итоги и перспективы // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. - 2008. - №1. - С. 13-20.

14. Свэн, Ш. Электрохимические методы получения органических соединений. Москва.: ИИЛ. - 1951. - 62 с.

15. Шабанов, Е.А. Исследование физических свойств грунтов при электроосмотической обработке / Е.А.Шабанов, С.М. Простов, М.В.Гуцал // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2015. - № 1 (107). - С. 3-7.

16. Шабанов Е.А. Экспериментальное исследование физических свойств грунтов при электроосмотической очистке от нефтепродуктов / Е.А.Шабанов, С.М.Простов// Горняцкая смена -2015. Сборник трудов Всероссийской научной конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых с элементами научной школы. Российская академия наук, Сибирское отделение, ИГД им. Н.А. Чиканала. - 2015. - С. 155-162.

17. Шабанов Е.А. Исследование процессов электрохимической очистки грунтов от нефтезагрязнений с использованием активного реагента / Е.А.Шабанов, С.М.Простов// Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2017. - № 2 (120). - С. 20-28.

18. Prostov S. Diagnostics of oil pollution zones by electro-physical method / S.Prostov, E.Shabanov// E3S Web of Conferences. The Second International Innovative Mining Symposium. 2017.

19. Prostov S. Substantiation of the method of operational monitoring of soil contamination and oil decontamination processes / S.Prostov, E.Shabanov// E3S Web of Conferences. IVth International Innovative Mining Symposium. 2019. С. 02013.

20. Prostov S. Geological-and-geophysical monitoring of electrochemical cleaning of soil from petroleum pollution / S.Prostov, E.Shabanov// E3S Web of Conferences. 3rd International Innovative Mining Symposium, IIMS 2018: Electronic edition. 2018.

21. Савко, А.Д. Глинистые породы как сырьё для получения металлов // Вестник ВГУ. - 2016. - №1. - С. 92-98