УДК 504.062.4

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ

INFLUENCE OF ELECTRIC TREATMENT ON CHEMICAL COMPOSITION OF OIL-CONTAMINATED SOILS

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

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Valeria V. Pryanichnikova, Nikolay S. Shulaev, Ramil R. Kadyrov, Nikolay A. Bykovskii, Raisa M. Damineva

> Ufa State Petroleum Technological University, Branch, Sterlitamak, Russian Federation e-mail: prvaleria@mail.ru

Аннотация. Обработка почвы электрическим током может использоваться в целях восстановления нарушенной окружающей среды. Пропускание тока через почву способствует удалению загрязняющих веществ. Метод может широко применяется для очистки территорий, пострадавших в результате проливов нефти и нефтепродуктов. Также он позволяет проводить обессоливание земель, загрязненных минерализованными пластовыми водами. Пропускание электрического тока малой величины через загрязненную почву приводит к снижению концентрации загрязняющих веществ за счет различных процессов. Описываются последствия применения электрохимической обработки почв, загрязненных нефтью и пластовыми водами, ее влияние на свойства и состав почвы. В данной статье приводятся результаты анализа изменения



почвенных характеристик в результате пропускания электрического тока. Особое внимание уделено химическому составу грунта до и после обработки. проведения такой Рассматриваются наиболее важные параметры, характеризующие плодородные свойства почвы, а именно: содержание ионов хлора (хлоридов) и органического вещества почвы (в форме гумуса), электрическая проводимость, плотность и процентное содержание влаги в почве. Приведенные результаты анализа химического состава и свойств почвы позволяют сделать вывод о том, что грамотно подобранный режим электрообработки почвы не будет способствовать развитию деградационных процессов, сохраняя условия, пригодные для растительности. Доказано, что рассматриваемый метод очистки может эффективно применяться на различных почвах нефтяных промыслов и использоваться В качестве предварительного этапа проведением фиторемедиационных работ, а также позволяет подготовить территорию к восстановлению естественных видов растительности.

Abstract. Electric shock treatment can be used to restore a disturbed environment. Passing current through the soil helps to remove pollutants. The method can be widely used to clean areas affected by spills of oil and oil products. It also allows the desalination of lands contaminated with mineralized formation water. The passing of a small electric current through contaminated soil leads to a decrease in the concentration of pollutants due to various processes. The consequences of the application of electrochemical treatment of soils contaminated with oil and produced water, its effect on the properties and composition of the soil are described. This article presents the results of the analysis of changes in soil characteristics as a result of transmission of electric current. Particular attention is paid to the chemical composition of the soil before and after such processing. The most important parameters characterizing the fertile soil properties are considered, namely: the content of chlorine ions (chlorides) and soil organic matter (in the form of humus), electrical conductivity, density and percentage of moisture in the soil. The results of the



analysis of the chemical composition and properties of the soil allow to conclude that a well-chosen regime of electric processing of the soil will not contribute to the development of degradation processes, while maintaining conditions suitable for vegetation. It has been proven that the considered cleaning method can be effectively applied on various soils of oil fields and can be used as a preliminary stage before phytoremediation works, and also allows to prepare the territory for restoration of natural vegetation types.

Ключевые слова: нефть; нефтепродукты; почва; электрохимическая очистка; почвенные характеристики

Key words: oil; oil products; soil; electrochemical cleaning; soil characteristics

Метод электрической обработки почв является универсальным и может использоваться для обессоливания и удаления ряда загрязняющих веществ (нефтепродуктов, тяжелых металлов, фенолов и др.) [1]. Для его реализации в почву на глубину загрязнения погружают электроды, подключаемые к источнику постоянного напряжения. При необходимости в электродные скважины может дополнительно устанавливаться дренаж. В действия электрического тока происходит направленное перемещение нефтепродуктов, окруженных водной фазой, а также ионов солей (анионов и катионов) к соответствующим электродам, откуда они в виде водных растворов могут откачиваться [2]. Также параллельно протекают электрохимические реакции, приводящие к трансформации загрязняющих веществ [3]. Характер этих процессов определяется характеристиками загрязняющих грунта, компонентов, погодными условиями и другими факторами.

При проведении электрохимической очистки неизбежно оказывается воздействие не только непосредственно на загрязняющие вещества, но и на саму почву, ее свойства и состав. Необходимо реализовать такие режимы



обработки, которые не вызывали бы деградационные процессы и вторичное загрязнение, а с другой стороны, не ослабляли эффект. В связи с этим очень важным представляется изучение свойств почвы до и после проведения электрохимической очистки.

В работах [4, 5] приведены результаты лабораторных исследований эффективности применения электрохимической очистки различных почв, загрязненных нефтью и высокоминерализованными пластовыми водами. Загрязненная почва, отобранная с места разлива на участке добычи (далее «чернозем»), а также модельная почва на основе глины, суглинка и песка содержала 1100 мг/кг нефтепродуктов и 408900 мг/кг раствора солей.

Обработка почвы проводилась в ячейке из органического стекла с графитовыми прямоугольными электродами включала экспериментов с электрическим током плотностью 42,55; 127,66; 212,77; 340,43 A/м² и временем обработки, варьировавшимся в пределах 30-90 мин. Содержание нефтепродуктов определялось при помощи инфракрасной спектрометрии на нефтепродуктомере ИКН-025. Было установлено, что снижение содержания нефтепродуктов для глины составило 84,52%, для чернозема -77,1%, для суглинка -75,67%, для песка – 69,03 %. При этом для получения такого результата необходимо было пропустить через грунт определенное количество электричества: для чернозема оно составило $0.96 \cdot 10^7$ Кл/кг нефтепродуктов, для глины – $0,63\cdot10^7$, для суглинка $-0.93\cdot10^7$, для песка $-1.34\cdot10^7$ Кл/кг. Уменьшение содержания нефтепродуктов происходило по экспоненциальному закону [6].

Затем проводилось исследование изменения таких почвенных характеристик, как содержание общего органического вещества, хлоридионов, плотности и влажности, электрической проводимости водной вытяжки.

Основной характеристикой почвы, определяющей ее плодородие и возможность использования для выращивания растений, является



количество органического вещества. В естественных, незагрязненных, условиях органическое вещество присутствует В составе включающего гумин, гуминовые кислоты и фульвокислоты. Определение содержания органического вещества проводилось в соответствии с ГОСТ 26213-91 «Почвы. Методы определения органического вещества» [7]. Метод основан на окислении органического вещества двухромовокислого калия в серной кислоте и последующем определении трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию органического вещества, на фотоэлектрокалориметре.

Пробы почвы, загрязненной нефтью и солевым раствором, помещались в пробирки, установленные в штативы, куда вносилось по 10 см³ хромовой смеси. После тщательного перемешивания содержимого пробирки опускались в кипящую водяную баню, где нагревались в течение 1 ч с момента закипания воды. Через каждые 20 мин содержимое пробирок перемешивалось при помощи стеклянных палочек. По истечении 1 ч пробирки охлаждались и в них доливалось по 40 см³ воды. Смесь тщательно перемешивалась барботацией и далее фильтровалась для Для удаления твердых частиц. последующего фотометрирования параллельно готовились растворы сравнения из хромовой смеси с дистиллированной водой и раствором восстановителя в соответствии с методикой.

Фотометрирование растворов проводилось в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 2 см при длине волны 590 нм. Масса органического вещества в анализируемой пробе определялась по градуировочному графику с последующим расчетом процентного содержания:

$$X = \frac{m \cdot K}{m_1} \cdot 100\%, \tag{1}$$

где m — масса органического вещества в анализируемой пробе, найденная по графику, мг;

К – коэффициент поправки концентрации восстановителя;

 m_1 — масса пробы почвы, равная 200 мг.



Результаты расчета приведены на рисунке 1, из которого видно, что электрохимическая обработка, существенно снижающая количество нефтепродуктов в почве, не вызывает значительного изменения общего органического вещества почвы, хотя незначительное его уменьшение все же наблюдается. Это свидетельствует о том, что обработка электрическим током не вызывает заметного ослабления плодородных свойств почвы.

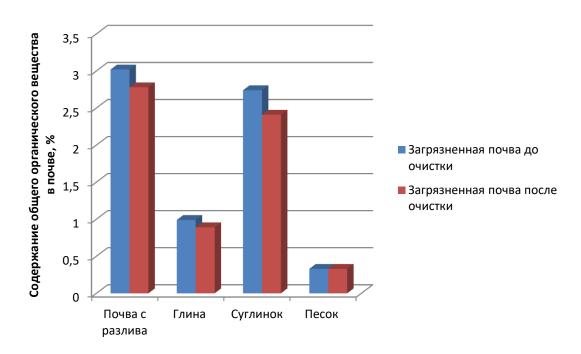


Рисунок 1. Содержание органического вещества в почве до и после очистки

Далее проводилось определение содержание ионов хлора в водной вытяжке из почвы. Использовался метод, основанный на титровании ионов хлора азотнокислой ртутью (II), в процессе которого образуется труднодиссоцируемый $HgCl_2$ [8].

Водная вытяжка для анализа готовилась в соответствии с ГОСТ 26423-85 «Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки» [9]: пробы загрязненной и очищенной почвы массой 30 г помещались в конические колбы со 150 см³ дистиллированной воды и перемешивались в течение 3 мин с последующим отстаиванием.



Для определения хлоридов вытяжка с индикатором (дифинилкарбазон) титровалась раствором азотнокислой ртути. Далее рассчитывалась массовая концентрация ионов хлора в водной вытяжке, г/дм³. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2 и свидетельствуют о снижении концентрации хлоридов более чем в 2 раза.

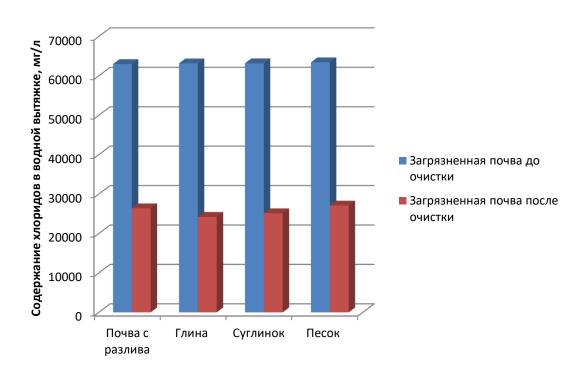


Рисунок 2. Содержание хлорид-ионов в водной вытяжке почвы до и после очистки

Хлор в загрязненной почве присутствует в виде хлоридов натрия, кальция и магния в составе пластовых вод. Преобладающий хлорид натрия подвергается электролитической диссоциации, и образующиеся ионы СГ перемещаются к аноду, где превращаются в газообразный хлор и испаряются, а также частично могут принимать участие в окислительных процессах, взаимодействуя с углеводородами. Некоторые хлорсодержащие соединения могут сорбироваться почвенными комплексами [3]. Это и обуславливает значительное сокращение содержания хлорид-ионов.

Дополнительно определялась электропроводность водной вытяжки почв при помощи рН-метра АНИОН 4100 по методике ГОСТ 26423-85 [9]. Данные, приведенные в рисунке 3, показывают существенное снижение



электропроводности, из-за уменьшения концентрации положительных ионов металлов и отрицательных хлорид-ионов.

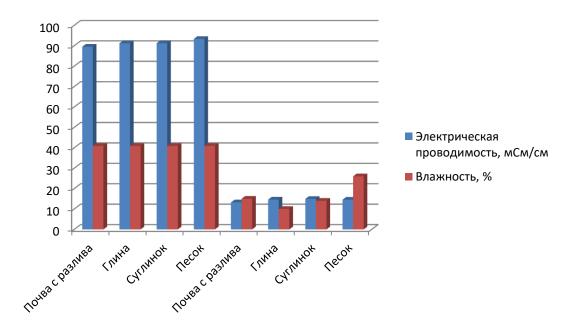


Рисунок 3. Некоторые характеристики почвы до и после очистки

Влажность определялась отношением массы воды, удаленной из грунта, к массе высушенного грунта.

Навеска загрязненного или очищенного грунта помещалась в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный стаканчик с плотно закрытой крышкой. Затем стаканчик с почвой взвешивался. Грунт высушивался до постоянной массы при температуре около 105 °C в течение 5 ч (песчаный грунт – 3 ч, согласно методике) с последующими взвешиваниями и дальнейшим высушиванием до постоянной массы. Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.

Еще одной важной характеристикой является плотность грунта. Так как почва до и после очистки имеет существенно различающуюся влажность, использовались две методики: для сухой почвы — определение плотности методом режущего кольца (по ГОСТ 5180-2015), а для сильно влажной — отношением массы к объему, занимаемому в сосуде. В первом случае в выровненный грунт вручную вдавливалось металлическое кольцо-



пробоотборник, торцы закрывались пластинками. Далее кольцо с грунтом и пластинками взвешивались и производился расчет.

Анализ показал, что в результате электрохимической обработки почвы при указанных условиях происходит ее уплотнение. При режимах обработки с большими величинами плотности тока возможен несколько иной эффект, а именно: более значительное уплотнение, что потребует дополнительных работ по улучшению структуры почвы, ее рыхлению.

Представленные исследования показали, проведение что электрохимической очистки почвы, загрязненной нефтью И высокоминерализованными пластовыми водами, при использовании малых токов не влекут за собой критических изменений свойств почвы [4-6]. Электрообработка почвы не ухудшает плодородных свойств, что снижением подтверждается незначительным содержания общего органического вещества почв. Электрохимические процессы способствуют активному обессоливанию почвы (о чем свидетельствуют снижение электрической проводимости содержания хлоридов), И также подсушиванию. Плотность почвы увеличивается, что следует учитывать обработки более режимах высокими токами может компенсироваться работами по улучшению почвенной структуры.

Вывод

Приведенные результаты анализа химического состава и свойств почвы позволяют сделать вывод о том, что грамотно подобранный режим электрообработки почвы не будет способствовать развитию деградационных процессов, очищая грунт и сохраняя условия, пригодные для растительности.

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



Список используемых источников

- 1. Королёв В.А., Нестеров Д.С. Итоги международной конференции EREM-2017 Электрокинетическая очистка грунтов от загрязнений // Инженерные изыскания. 2017. № 10. С. 14-22. DOI: 10.25296/1997-8650-2017-10-14-22.
- 2. Простов С.М. Физические предпосылки очистки грунтовых массивов от загрязнений электрохимическим методом // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 2. С. 136-139.
- 3. Ferrarese E., Andreottola G. Application of Electrochemical Techniques for the Remediation of Soils Contaminated with Organic Pollutants // Soils, Sediments, Water and Energy: Proceedings of 26th Annual International Conference. Amherst, USA. 2010. Vol. 13. P. 343-372.
- 4. 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.
- 5. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 124-129.
- 6. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Электрохимическая очистка нефтезагрязненных грунтов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 47-51.
- 7. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества». М.: Издательство стандартов, 1992. 8 с.
- 8. ОСТ 46-52-76. Методы агрохимических анализов почв. Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв. М.: 1976. 24 с.



9. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. М.: Стандартинформ, 2011. 8 с.

References

- 1. Korolev V.A., Nesterov D.S. Itogi mezhdunarodnoi konferentsii EREM-2017 Elektrokineticheskaya ochistka gruntov ot zagryaznenii [Results of the International Conference EREM-2017 Electrokinetic Clearing of Soils from Pollution]. *Inzhenernye izyskaniya Engineering Survey*, 2017, No. 10, pp. 14-22. DOI: 10.25296/1997-8650-2017-10-14-22. [in Russian].
- 2. Prostov S.M. Fizicheskie predposylki ochistki gruntovykh massivov ot zagryaznenii elektrokhimicheskim metodom [Physical Prerequisite of Treat Groundwater from Contamination Arrays of Electrochemical Method]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta Bulletin of the Kuzbass State Technical University Journal*, 2014, No. 2. pp. 136-139. [in Russian].
- 3. Ferrarese E., Andreottola G. Application of Electrochemical Techniques for the Remediation of Soils Contaminated with Organic Pollutants. *Proceedings of 26th Annual International Conference on «Soils, Sediments, Water and Energy»*. Amherst, USA, 2010, Vol. 13, pp. 343-372.
- 4. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovsky N.A., Kadyrov R.R. The Electrochemical Method of Oil-Contaminated Soil Remediation. Key Materials, Engineering 2017, Vol. 743, 314-318. DOI pp. 10.4028/www.scientific.net/ KEM.743.314.
- 5. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Osobennosti elektrokhimicheskoi ochistki razlichnykh tipov pochv ot nefteproduktov [The Features of the Electrochemical Cleaning of Different Types of Oil-Contaminated Soil]. *Butlerovskie soobshcheniya Butlerov Communications*, 2018, Vol. 53, No. 3, pp. 124-129. [in Russian].



- 6. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Elektrokhimicheskaya ochistka neftezagryaznennykh gruntov [Electrochemical Cleaning of Oil-Contaminated Soil]. *Butlerovskie soobshcheniya Butlerov Communications*, 2016, Vol. 47, No. 7, pp. 47-51. [in Russian].
- 7. GOST 26213-91. Pochvy. Metody opredeleniya organicheskogo veshchestva [State Standard 26213-91. Soils. Methods for Determination of Organic Matter]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1992. 8 p. [in Russian].
- 8. OST 46-52-76. Metody agrokhimicheskikh analizov pochv. Opredelenie khimicheskogo sostava vodnykh vytyazhek i sostava gruntovykh vod dlya zasolennykh pochv [OST 46-52-76. Methods of Agrochemical Analysis of Soils. Determination of Chemical Composition of Water Extracts and Groundwater Composition for Saline Soils]. Moscow, 1976. 24 p. [in Russian].
- 9. GOST 26423-85. Pochvy. Metody opredeleniya udel'noi elektricheskoi provodimosti, rN i plotnogo ostatka vodnoi vytyazhki [State Standard 26423-85. Soils. Methods for Determination of Specific Electric Conductivity, Ph and Solid Residue of Water Extract]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 8 p. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Пряничникова Валерия Валерьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Valeria V. Pryanichnikova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of General Chemical Technology Department, branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: prvaleria@mail.ru



Шулаев Николай Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Информатика, математика и физика», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Nikolay S. Shulaev, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Informatics, Mathematics and Physics Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: nshulayev@rambler.ru

Кадыров Рамиль Римович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Ramil R. Kadyrov, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Automated Technological and Information Systems Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: r_kadyrov@mail.ru, 453118

Быковский Николай Алексеевич, канд. техн. наук доцент кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Nikolay A. Bykovsky, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Automated Technological and Information Systems Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: nbikovsky@list.ru

Даминева Раиса Мухаметовна, канд. экон. наук, заведующий кафедрой «Гуманитарные науки», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Raisa M. Damineva, Candidate of Economic Sciences, Head of Humanities Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: daminevarm@mail.ru