

Л.Л.Лысенко

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ОЧИСТКЕ ПОЧВЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведено экспериментальное исследование закономерностей электроосмотического переноса порового раствора при электроочистке дерново-подзолистой почвы. Изучено влияние конструктивных особенностей системы, включающей электрохимически активную пористую диафрагму, на скорость и стабильность электроосмотического потока. Показано, что при использовании модификации, обеспечивающей интенсивную электроосмотическую промывку десорбирующим раствором почвы, загрязненной никелем, степень очистки и выход никеля по току увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с обработкой в стандартных условиях.

ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия наблюдается резкое увеличение объемов дисперсных систем, как природных, так и искусственных, в которых присутствуют вредные для здоровья человека вещества. В результате производственной и бытовой деятельности образуются и накапливаются миллионы тонн отходов, содержащих различные органические соединения, тяжелые металлы, радионуклиды, что сопровождается загрязнением окружающей среды, в том числе почв. К интенсивно разрабатываемым в настоящее время методам, направленным на преодоление сложившейся ситуации, относится электроочистка, которая позволяет удалять широкий спектр загрязнений из дисперсных систем [1–5].

Принцип данного метода основан на движении вредных веществ под действием внешнего электрического поля. Основными транспортными процессами, возникающими при прохождении через дисперсию электрического тока, являются электромиграционный, электроосмотический и электрофоретический переносы, при этом вклад каждого из них в удаление ионогенных и неионогенных загрязнений существенно отличается. Движение заряженных тяжелых металлов и радионуклидов в основном определяется электромиграционной, а незаряженных органических соединений — электроосмотической составляющими. В частности, в работе [5] показано, что при электрообработке каолинита, загрязненного ионогенными примесями, соотношение скоростей электромиграционного и электроосмотического транспорта примерно равно 10, соответственно и вклад электроосмотического переноса в очистку

составляет около 10%. Однако при удалении, в частности, тяжелых металлов электроосмос, помимо транспортной, может выполнять и другие функции.

Основная часть тяжелых металлов, присутствующих в почве, находится не в водорастворимой форме, а закреплена в твердых фазах, поэтому для эффективного проведения очистки необходимо обеспечить их подвижность, то есть осуществить перевод сорбированных тяжелых металлов в поровый раствор. В этом случае наличие электроосмотического потока может быть использовано для доставки десорбирующих реагентов к местам локализации тяжелых металлов.

Помимо этого, в результате электроосмотического движения поровой жидкости происходит осушение обрабатываемой почвы со стороны анода (частицы почвы в основном характеризуются отрицательным электрокинетическим потенциалом, следовательно, электроосмос направлен от анода к катоду), что приводит к возникновению неоднородной электропроводности и, соответственно, ухудшению условий для удаления тяжелых металлов. Поддержание влажности на определенном равномерном уровне за счет обеспечения стабильного электроосмотического потока, подпитываемого извне, должно оказывать положительное влияние на процесс очистки.

Сказанное выше позволяет предположить, что интенсификация каким-либо способом электроосмотического переноса будет способствовать повышению эффективности электрообработки. При этом помимо непосредственного увеличения степени очистки также могут быть сниже-

ны энергозатраты на удаление тяжелых металлов, если интенсификация осуществляется не за счет изменения общей напряженности электрического поля. Исследованию такой возможности и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Способы интенсификации электроосмоса. Добиться увеличения электроосмотической промывки очищаемой почвы можно различными путями. Скорость электроосмоса прямо пропорциональна величине электрокинетического потенциала частиц обрабатываемой почвы и напряженности электрического поля [6]. Одним из основных способов увеличения электрокинетического потенциала частиц почвы и, соответственно, скорости электроосмоса является регулирование рН межпочвенного раствора. Для большинства почв это происходит с ростом рН [3, 7].

В случае удаления тяжелых металлов такой подход неприемлем. Это связано с тем, что для успешного проведения очистки необходимо, как минимум, обеспечить электромиграционную подвижность металлов, то есть их нахождение в ионной форме, при высоких же значениях рН порового раствора ионы металлов переходят в гидроксоформу, выпадают в осадок и перестают двигаться под действием электрического поля.

Другим способом, увеличивающим значение электрокинетического потенциала, является использование растворов хелатирующих агентов — 1-гидроксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) или лимонной кислоты [8, 9]. Однако дополнительное введение в обрабатываемую почву таких реагентов представляется нецелесообразным с экологической точки зрения.

Альтернативой изложенному выше может служить конструктивный подход к решению поставленной задачи, а именно, увеличение объема электроосмотической промывки обрабатываемой почвы за счет установки элементов, которые будут создавать в системе дополнительный, более интенсивный электроосмотический поток. К таким объектам относятся, например, пористые электрохимически активные диафрагмы, характеризующиеся высоким значением электрокинетического потенциала и, соответственно, скорости электроосмоса. В работах [10, 11] представлены результаты исследований нестационарных процессов, протекающих в системе ионообменные

мембраны—диафрагма—ионит, рассмотрены вопросы поляризации отдельных составляющих и ее влияния на закономерности электроосмотического транспорта. Полученные данные показали, что при наличии зоны контакта между пористой диафрагмой и слоем катионита, расположенной с катодной стороны диафрагмы, удается получить устойчивый электроосмотический поток, скорость которого выше, чем сумма скоростей через отдельно взятые диафрагму и катионит. Результаты исследований указывают на возможность применения таких систем для интенсификации электроочистки почв за счет обеспечения стабильной электроосмотической промывки.

Методика эксперимента. Объектом изучения закономерностей электроосмотического потока через почву, а также его влияния на удаление из нее тяжелых металлов была дерново-подзолистая почва, загрязненная никелем.

Химические характеристики исследуемой почвы определяли по стандартным методикам [12]: величина рН водной вытяжки составила 5.84, рН солевой вытяжки — 4.57, полная обменная емкость — 17.3 мг-экв/100 г, часть которой приходится на обменный водород — 9.23 мг-экв/100 г, общее содержание органических веществ — 2.4 %. Электрокинетический потенциал: –3 мВ.

Загрязнение почвы имитировали, обрабатывая ее раствором сульфата никеля. Никель выбран в качестве загрязняющего вещества, поскольку он в больших количествах встречается в промышленных выбросах и относится к группе из семи наиболее токсичных тяжелых металлов. Для определения никеля, содержащегося в почве, его экстрагировали 0.1 н. раствором соляной кислоты, после чего проводили атомно-абсорбционный анализ. Исходная концентрация никеля — 160 мкг/г почвы.

Раствором, десорбирующим никель из почвы в процессе электрообработки, был 0.001 N раствор серной кислоты. Концентрация выбрана в соответствии с результатами исследований, приведенными в работе [13]. Для обеспечения электроосмотической промывки применяли пористые электрохимически активные диафрагмы из поливинилхлорида (ПВХ) и электрокорунда со следующими характеристиками: электрокинетический потенциал: –38 и –55 мВ; общая пористость: 0.33 и 0.31; средний радиус пор: 7.6 и 5.6 мкм соответственно.

Для проведения экспериментов, в зависимости от требуемых условий, использовали разные модификации установки, общая схема которой приведена на рис. 1.

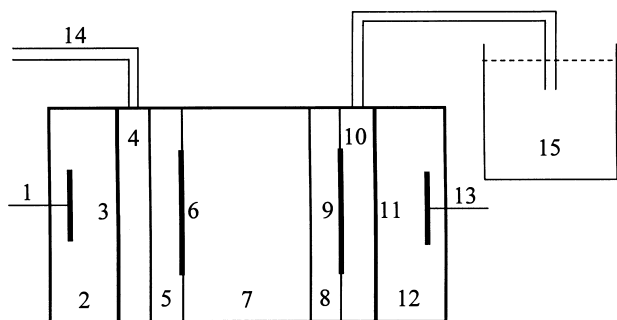


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – катод; 2 – катодная камера; 3 – катионообменная мембрана; 4 – камера отвода раствора; 5 – дополнительная камера; 6 – диафрагма; 7 – центральная камера; 8 – дополнительная камера; 9 – диафрагма; 10 – камера подвода раствора; 11 – анионообменная мембрана; 12 – анодная камера; 13 – анод; 14 – отсчетная трубка; 15 – компенсационная емкость.

В центральную камеру 7 вносили исследуемую дерново-подзолистую почву, увлажнение осуществляли из расчета 0.35 см^3 десорбирующего раствора на 1 г почвы. Камеры 4, 5, 8, 10 и компенсационную емкость 15 заполняли десорбирующим раствором. Катионит КУ-2-8 загружали в дополнительные камеры 5 и 8. Через электродные камеры 2 и 12 прокачивали 0.1 N раствор NaNO_3 . Компенсационная емкость 15 служила для подачи промывного увлажняющего раствора в обрабатываемую почву, а также для исключения влияния гидростатического давления на измеряемый электроосмотический поток.

Сравнительную оценку работы установки для различных вариантов сборки осуществляли в гальваностатическом режиме, поскольку в этом случае напряженность электрического поля на участке обрабатываемой почвы зависела только от ее сопротивления, а количество электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку, было одинаково для всех модификаций.

Исследование и анализ электроосмотического транспорта тяжелых металлов. На первом этапе исследований были проведены эксперименты, позволяющие оценить возможность увеличения скорости электроосмотического потока через обрабатываемую почву. Для интенсификации элек-

троосмоса использована диафрагма из ПВХ.

В качестве базового выполнен эксперимент с применением модификации установки, не включающей в себя диафрагму. При измерениях камеры 4 и 10 отделяли от камеры 7 прокладками из полисульфоновой ткани, не создающей собственный электроосмотический поток (без камер 5 и 8). Полученные данные показали, что электроосмотический перенос через исследуемую почву достаточно мал (рис. 2, а, кривая 1), что соответствует небольшому значению электрокинетического потенциала.

При установке в систему со стороны катода диафрагмы 6 (дополнительная камера 8 и диафрагма 9 отсутствовали) скорость электроосмотической промывки обрабатываемой почвы увеличилась примерно в 170 раз (рис. 2, б, кривая 2). Загрузка в дополнительную камеру 5 катионита, то есть создание зоны контакта между пористой диафрагмой и катионитом, в соответствии с данными работ [10, 11], позволила добиться дальнейшего роста электроосмоса (рис. 2, б, кривая 3).

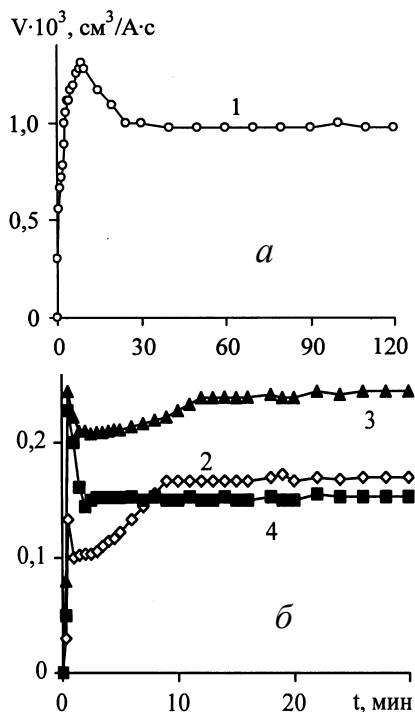


Рис. 2. Зависимость скорости электроосмоса от времени обработки в системе без диафрагмы (а) и с диафрагмой, установленной со стороны катода (б). 1, 2 – без катионита; 3, 4 – с загрузкой катионита. Сила тока равна 5 (1–3) и 3 (4) мА.

Естественно, что скорость электроосмоса тем выше, чем больше величина тока через систему и, соответственно, величина падения напряжения на электродах (рис. 2, б, кривые 3 и 4). При этом следует отметить, что сочетание пористой диафрагмы и катионита при силе тока 3 мА позволяет достичь скорости электроосмоса, близкой к той, которую создает только пористая диафрагма при силе тока 5 мА.

Полученные результаты подтвердили, что использование в установке для электроочистки дополнительных элементов, обеспечивающих устойчивый электроосмотический поток, позволяет увеличить объем порового раствора, прокачиваемого через обрабатываемую почву.

Как было сказано выше, увеличение интенсивности электроосмотической промывки почвы должно привести к повышению эффективности очистки от тяжелых металлов за счет положительного влияния трех ее составляющих: прокачки через очищаемую почву десорбирующего раствора; поддержания оптимального для электрообработки значения влажности почвы; непосредственного электроосмотического транспорта тяжелых металлов.

Проведенные исследования [13] показали, что при использовании в качестве исходного десорбирующего реагента раствора кислоты с достаточно низким рН (1.5) эффективность очистки снижается в результате конкурирующего переноса водород-ионов и, соответственно, значительного возрастания энергозатрат на удаление никеля. Целесообразным в этом случае представляется применение более высоких значений рН, притом, что полнота десорбции будет обеспечиваться именно за счет постоянной электроосмотической прокачки промывного раствора.

Поддержание оптимального значения влажности почвы по всему обрабатываемому объему позволит обеспечить однородную электропроводность, а значит избежать возникновения осушенных участков, сопровождающегося увеличением падения напряжения и, соответственно, ростом энергозатрат.

В этой связи изучено влияние конструктивных особенностей установки с пористыми электрохимически активными диафрагмами на массоперенос ТМ в почве. Для достижения большей эффективности очистки применяли диафрагму из электрокорунда, характеризующуюся

более высоким значением электрокинетического потенциала, а следовательно, и скорости электроосмоса, по сравнению с диафрагмой из ПВХ.

В качестве базового выполнен эксперимент по удалению никеля из почвы, не предусматривавший интенсификации электроосмотического потока, то есть без установки диафрагмы. В результате 4-часовой обработки при токе 3 мА степень очистки составила 14.3, выход никеля по току — 4.1 %. Установка диафрагмы со стороны катода и заполнение дополнительной камеры 5 катионитом в первые 30 мин обработки, как и в аналогичном случае с диафрагмой из ПВХ (рис. 2, кривая 4), позволяет обеспечить скорость электроосмоса (рис. 3, кривая 1), значительно превышающую таковую непосредственно через почву (рис. 2, кривая 1). Однако при дальнейшей обработке электроосмотический поток снижается почти до нуля (рис. 3, кривая 1). Рассмотрим, чем в данном случае обусловлено его поведение.

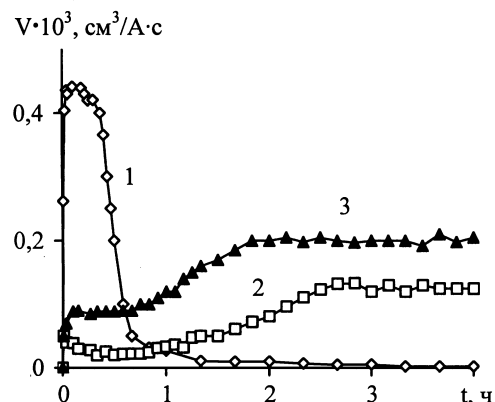


Рис. 3. Зависимость скорости электроосмоса от времени обработки при силе тока 3 мА с диафрагмой, установленной: 1 – со стороны катода, катионит в добавочной камере 5; 2 – со стороны анода без катионита; 3 – со стороны анода, катионит в добавочной камере 8.

Поскольку по отношению к диафрагме из электрокорунда почва является практически незаряженной, электроосмос, обеспеченный зарядом диафрагмы, должен создать некоторое давление, которое вызывает гидродинамическое течение через почву, суммирующееся с существующим в ней слабым электроосмотическим течением. В стационарном режиме достигаемый эффект может быть оценен по формуле для коэффициента K , характеризующего изменение скорости течения жидкости из активной (заряженной) в пассивную (не-

заряженную) диафрагму [6]:

$$K = \frac{\beta_{\text{п}} R_{\text{пу}}^2 I_{\text{а}}}{\beta_{\text{п}} R_{\text{п}}^2 I_{\text{п}} + \beta_{\text{а}} R_{\text{а}} I_{\text{а}}}, \quad (1)$$

где $\beta_{\text{а,п}}$, $I_{\text{а,п}}$, $R_{\text{а,п}}$ — пористость, толщина и радиус пор активной (а) и пассивной (п) диафрагмы.

Учитывая, что размер пор почвы значительно меньше размера пор диафрагмы, а толщина ее слоя, наоборот, значительно больше толщины диафрагмы, из этой формулы следует, что в стационарном режиме электроосмотический поток в системе будет не очень большим и должен составить в зависимости от степени уплотнения почвы от 2—3 до 20 % от величины электроосмоса, характерной для одной диафрагмы.

В отличие от стационарного режима, для которого получена формула (1), при установке диафрагмы со стороны катода процесс не выходит на стационарный режим, причем основным фактором нестационарности является быстро возникающая область осушки почвы со стороны катода. На начальном этапе наблюдается существенный рост скорости течения, связанный с тем, что ее достаточно большой электрокинетический потенциал обеспечивает не только интенсивный электроосмос через саму диафрагму, но и быстрый отвод жидкости из почвы. Однако, поскольку электроосмос через почву из-за ее низкого электрокинетического потенциала не успевает обеспечить необходимый подвод порового раствора, вскоре недалеко от диафрагмы появляется осушенная область, что приводит к практически полному затуханию электроосмоса в системе.

Определение остаточного никеля показало, что в этом случае в основном произошло его перераспределение по длине обрабатываемой почвы, поскольку образовавшаяся зона осушки препятствовала удалению никеля из прикатодного пространства.

В этой связи установка модифицирована следующим образом: пористая диафрагма 9 была расположена со стороны анода, со стороны катода почву от камеры отвода отделяли полисульфоновой тканью. В этом случае электроосмотический поток, обусловленный зарядом диафрагмы, проникает в прилегающие к ней слои почвы, предотвращая локальную осушку и тем самым положительно влияя на распределение напряжения в ячейке, способствуя росту интеграль-

ного течения жидкости через исследуемую систему.

Через некоторое время после начала обработки процесс выходит на стационарный режим, при котором скорость электроосмоса (рис. 3, кривая 2) укладывается в интервал, определяемый формулой (1). Таким образом, при данной компоновке системы осуществляется прокачка промышленного раствора по всему объему обрабатываемой почвы, что должно создать условия для проведения эффективной очистки.

Действительно, наличие устойчивого электроосмотического потока, приводящее к дополнительному увлажнению и промывке почвы десорбирующим раствором, за 4 ч обработки обеспечило степень очистки, равную 20.6 %, что примерно на 6 % больше, чем степень очистки в варианте без пористой диафрагмы. При этом и выход по току никеля увеличился с 4.1 до 5.9 %.

Как было показано выше, дальнейшей интенсификации электроосмотического потока можно добиться за счет размещения с катодной стороны диафрагмы слоя катионита (рис. 2,б, кривые 2 и 3). Действительно, в присутствии в дополнительной камере 8 катионита скорость электроосмоса в системе возросла примерно в 1.5 раза (рис. 3, кривая 3), что позволило увеличить степень очистки до 23.7, а выход никеля по току — до 6.8 %. Сравнение двух последних результатов, по-видимому, говорит о том, что объем электроосмотической промывки имеет какое-то оптимальное значение и обрабатываемая почва не требует излишнего увлажнения. Естественно, что при увеличении времени электрообработки степень удаления никеля возрастет, что подтверждают результаты, полученные при электроочистке почв от других ионогенных загрязнений [14, 15].

Помимо изложенного выше, электроочистка может быть усовершенствована за счет исключения из процесса обработки привносимого извне раствора кислоты. Необходимые для создания кислого pH порового раствора водород-ионы могут доставляться в почву из анодной камеры, где они генерируются в результате электрохимических реакций, при этом компенсационная емкость заполняется неагрессивным раствором минеральной соли. В этом случае в схеме установки со стороны анода должна отсутствовать анионообменная мембрана. Количество водород-ионов, попадающих в обрабатываемую почву, можно варьировать, используя электро-

гидродинамический метод регулирования рН порового раствора, описанный в работах [15, 16].

ВЫВОДЫ. Таким образом, предпринятые конструкционные изменения в системе, а именно установка пористой электрохимически активной диафрагмы со стороны анода с прилежащим к ней слоем катионита и электрохимически неактивной диафрагмы (полисульфоновой ткани) со стороны катода, позволили почти в два раза увеличить степень очистки почвы при соответствующем снижении энергозатрат на удаление никеля. Повышение эффективности электрообработки достигнуто за счет создания устойчивого электроосмотического потока, обеспечившего дополнительный транспорт никеля при поддержании оптимальной влажности обрабатываемой почвы.

РЕЗЮМЕ. Проведено експериментальне дослідження закономірностей електроосмотичного переносу порового розчину при електроочистці дерново-подзолистої ґрунту. Вивчено вплив конструктивних особливостей системи, яка включає електрохімічно активну пористу діафрагму, на швидкість та стабільність електроосмотичного потоку. Показано, що при використанні модифікації, яка забезпечує інтенсивну електроосмотичну промивку десорбуючим розчином ґрунту, забрудненого нікелем, ступінь очистки та вихід нікелю по струму збільшуються майже в 2 рази у порівнянні з обробкою в стандартних умовах.

SUMMARY. An experimental investigation of the regularities of the electroosmotic transport of pore solution at electrocleaning sod-podzol soil is conducted. The effect of the structural features of the system, comprising an electrochemically active porous diaphragm, on the rate of electroosmotic flow and stability is studied. It is shown that using a modification, which provides the intensive washing of soil contaminated with nickel by

electroosmotic desorbing solution, increases the degree of purification and the nickel component of current by almost 2 times in comparison with standard processing conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yeung A.T., Gu Y.-Y.* // *J.Hazardous Materials.* -2011. -**195**. -P. 11—29.
2. *Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P.* // *Sci. Total Environ.* -2002. -**289**, №1–3. -P. 97—121.
3. *Saichek R.E., Reddy K.R.* // *Critical Rev. Environ. Sci. and Technol.* -2005. -**35**, № 2. -P. 115—192.
4. *Yuan C., Weng C.-H.* // *Chemosphere* -2006. -**65**, № 1. -P. 88—96.
5. *Аббруццесе К., Корнилович Б.Ю., Мищук Н.А. и др.* // *Химия и технол. воды.* -2004. -**26**, № 3. -С. 247—259.
6. *Тухомолова К.П.* Электроосмос. -Л.: Химия, 1989.
7. *Saichek R.E., Reddy K.R.* // *Chemosphere.* -2003. -**51**, № 4. -P. 273—287.
8. *Popov K., Kolosov A., Ermakov Yu. et al.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2004. -**244**, № 1. -P. 25—29.
9. *Колосов А.Ю., Попов К.И., Шабанова Н.А. и др.* // *Журн. прикл. химии.* -2001. -**74**, вып. 4. -С. 613—617.
10. *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Несмеянова Т.А., Барина Н.О.* // *Укр. хим. журн.* -2013. -**79**, № 5–6. -С. 42—50.
11. *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Несмеянова Т.А.* // *Коллоид. журн.* -2013. -**75**, № 6. -С. 754—762.
12. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1970.
13. *Лысенко Л.Л., Пономарев М.И., Корнилович Б.Ю., Демченко В.Я.* // *Химия и технол. воды.* -2001. -**23**, № 5. -С. 520—530.
14. *Sawada A., Mori K., Tanaka S. et al.* // *Waste Management.* -2004. -**24**, № 5. -P. 483—490.
15. *Мищук Н.А., Лысенко Л.Л.* // *Коллоид. журн.* -2009. -**71**, № 1. -С. 84—93.
16. *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф.* // *Химия и технол. воды.* -2011. -**33**, № 3. -С. 243—255.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 25.07.2014