

3. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др. Фуллерены. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
4. Zhila R. S., Kameneva T. M., Kovtun G. O. Fullerenes C₆₀ and C₈₂ – bioantioxidants of simple lipids // Ukr. – German. Symp. “Nanobiotechnology – Current State and Future Prosp. for Cooperation”: Thes. Reports, Kyiv, Dec. 14–16, 2006. – Киев, 2006. – P. 169–170.
5. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Обрив ланцюгів окиснення органічних сполук фулереном C₆₀ // Доп. НАН України. – 2007. – № 9. – С. 117–120.
6. Kovtun G. A., Kameneva T. M. Catalysis of organic compounds oxidation chains termination by nano-clusters of metals // Materials Intern. Meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (CNM – 2006). – Uzhgorod, Ukr., Oct. 9–12, 2006. – Ужгород, 2006. – P. 275–276.
7. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
8. Азатян В. В., Денисов Е. Т. Ингибирование цепных реакций. – Черногоровка: РАН, 1997. – 267 с.
9. Шендрик А. Н., Мыцык Н. П. Кинетические параметры окисления бензилового спирта // Кинетика и катализ. – 1977. – **18**, вып. 4. – С. 1077.
10. Мозилевич М. М., Плисс Е. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – Москва: Химия, 1990. – 240 с.
11. Тумановский Б. Л. Исследование методом ЭПР радикальных реакций C₆₀ и C₇₀ // Изв. АН. Сер. Химия. – 1996. – № 10. – С. 2396–2406.
12. Liangbing G., Shaohua H., Xiang Z., Aixin Z. et al. Fullerenes as a tert-Butylperoxy Radical Trap, Metal Catalyzed Reaction of tert-Butyl Hydroperoxide with Fullerenes, and Formation of the First Fullerene Mixed Peroxides C₆₀(O)(OO^tBu)₄ and C₇₀(OO^tBu)₁₀ // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124** (45). – P. 13384–13385.

Інститут біоорганічної хімії
та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло до редакції 29.05.2007

УДК 541.18:542.8:632.12.122

© 2007

Член-кореспондент НАН України **Б. Ю. Корнілович, Н. О. Міщук, О. Л. Маковецький, Л. М. Спасьонова, В. А. Завгородній**

Нестационарні електрокінетичні процеси в природних дисперсних системах

The investigations of the electrokinetic decontamination of soil from uranium and copper are performed. It is shown that the joint action of electrochemical, physicochemical, and chemical factors promotes an essential nonuniformity and nonstationarity of electroosmosis and electromigration, which decelerates the decontamination and complicates its optimization.

Забруднення навколишнього середовища токсичними сполуками важких металів та радіонуклідів потребує вдосконалення існуючих та розробки нових ефективних методів їх видалення з природних та техногенних дисперсних систем — ґрунтів, мулів, шламів тощо. Серед ремедіаційних методів одним з найбільш перспективних є електрокінетичний метод, що базується на використанні електричного поля для видалення забруднювальних речовин [1, 2]. Виникаючи в дисперсному середовищі під впливом електричного поля, електроосмотичний та електроміграційний потоки обумовлюють видалення речовин одночасно в іонному та молекулярному станах, що дає змогу потенційного застосування цього методу для широкого кола органічних та неорганічних токсикантів [3].

Електричне поле породжує різноманітні фізико-хімічні процеси та хімічні реакції, що призводять до істотної зміни складу порового розчину та поверхневих властивостей частинок дисперсної фази. Це, в свою чергу, зумовлює зміну ζ -потенціалу та нестаціонарність і неоднорідність електроосмотичного та електроміграційного потоків у різних точках системи. Однак, незважаючи на важливість цього аспекту, він дотепер практично не розглядався внаслідок його комплексності та значної складності.

Мета цієї роботи — дослідити вплив основних колоїдно-хімічних факторів на характер електрокінетичних процесів у природних дисперсних системах на прикладі вилучення з ґрунту таких небезпечних токсикантів, як уран та мідь.

В якості об'єкта для електрокінетичних експериментів були відібрані зразки реального ґрунту біля Святошинських озер (м. Київ). За даними рентгенографічного аналізу (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Co}_{K\alpha}$ -випромінення), головними складовими глинистої фракції є гідрослюда, монтморилоніт та каолінит. Вміст органічних речовин у ґрунті становив: вуглецю 1,28%, гумінових речовин 2,21%, а рН водної витяжки 8,3.

Прямокутна ванна виготовлена з органічного скла і мала розміри $1,05 \times 0,40 \times 0,70$ м. Катодна та анодна камери були виготовлені з перфорованих тефлонових труб з внутрішнім діаметром 70 мм та обгорнуті шаром фільтруючої тканини для запобігання попадання часток ґрунту до електроліту. За анод використовували титановий стрижень діаметром 14 мм та довжиною 525 мм, покритий шаром MnO_2 для запобігання корозії, за катод — сталевий стрижень того самого діаметра та довжини. Експериментальна установка включала систему контролю за рівнем та станом католіту та аноліту в електродних камерах.

При роботі установки відбувається електроліз води, тобто генерація H^+ іонів на аноді та OH^- іонів на катоді, що зумовлює зниження рН до 2 біля анода та підвищення до 11 біля катода. Останнє призводить до різкого уповільнення процесів видалення важких металів та ряду радіонуклідів внаслідок утворення в цьому діапазоні рН нерозчинних осадів цих металів [1, 4]. Тому для зниження рН у катодній камері в експериментах було використано слабку оцтову кислоту.

У першому експерименті тривалістю 60 діб маса ґрунту при неповній загрузці електрокінетичної ванни становила при природній вологості 400 кг. У другому експерименті тривалістю 16 діб маса ґрунту дорівнювала 100 кг. Штучне забруднення ґрунту ураном та міддю виконували з використанням розчинів солей $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Забруднену таким чином частину ґрунту вносили до загального об'єму зразка у вигляді циліндра та пластини, що були розміщені в середніх (у 2 та 3) шарах ґрунту в центральній частині ванни. Під час експериментів здійснювався постійний контроль за основними параметрами електричної схеми та робочими характеристиками гідравлічної системи електродних камер. Після закінчення експерименту для визначення рН, вмісту урану та міді в ґрунті відбирали проби в кількох паралельних шарах. Концентрацію урану визначали спектрофотометрично за допомогою арсеназу III, а міді — атомно-абсорбційним методом.

Проведеними експериментами було встановлено, що досягнення значного видалення урану та міді з ґрунту можливе лише після його довготривалої обробки. Це зумовлено тим, що уран і мідь можуть сорбуватися глинистими мінералами не тільки на базальних поверхнях їх пластинчастих часток за рахунок досить слабкої іонно-статичної взаємодії, а й на бічних гранях цих часток з формуванням міцних поверхневих комплексів [5, 6]. Іншою важливою причиною повільного видалення забруднення є наявність у ґрунті природних органічних речовин-комплексоутворювачів, найголовнішими з яких є гумінові речовини. Комплекси

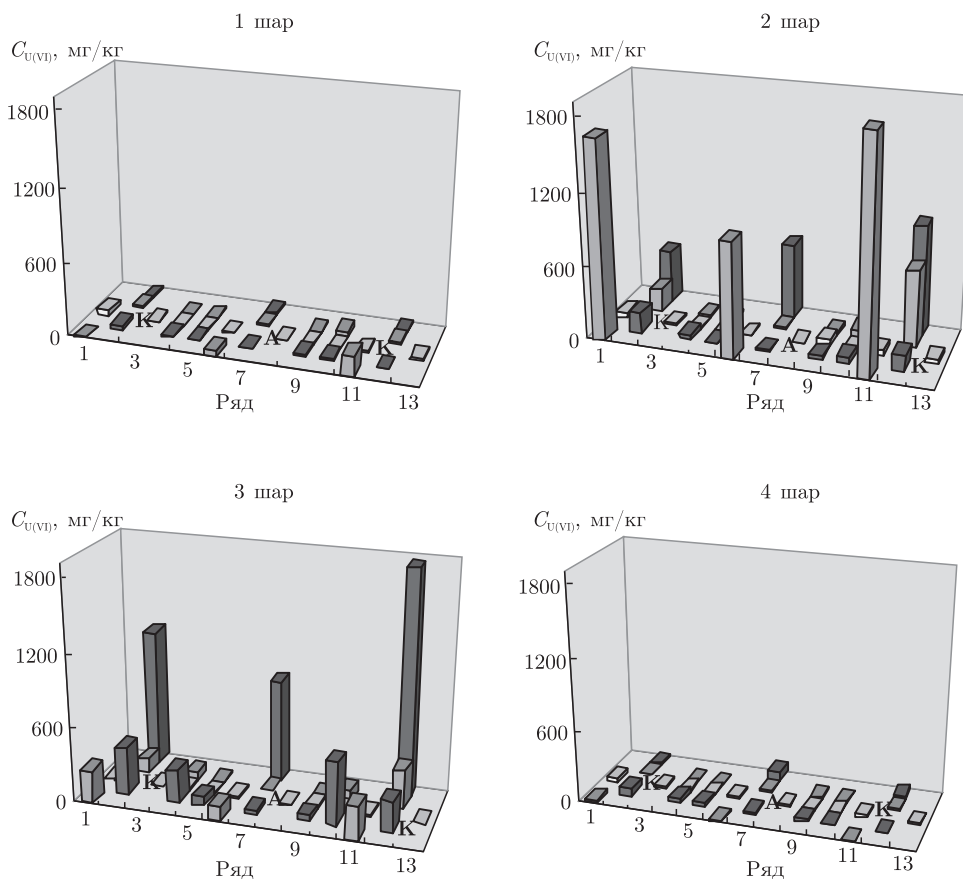


Рис. 1. Розподіл урану в об'ємі ґрунту після 60 діб експерименту в умовах нерівномірної густини струму (нумерація шарів зверху вниз; позначення електродів: К — катоди, А — анод)

металів з цими речовинами відрізняються великою стійкістю і не руйнуються навіть за досить жорстких умов [7].

Як видно з результатів виконаних експериментів, іони урану не лише повільно нагромаджуються в катодній камері, але значна частина забруднення, внесеного до електрокінетичної ванни у вигляді “точкового”, поступово поширюється за усім об'ємом (рис. 1; 2). Характер розподілу іонів міді після експерименту практично тотожний такому для урану.

Основною причиною горизонтального поширення забруднення є істотна неоднорідність електричного поля, що має місце при проведенні електроремедіаційних процесів з використанням найбільш зручних, з технологічної точки зору, вертикальних циліндричних електродних камер. Хоча в такому випадку струм проходить через усю ванну, але іони рухаються не тільки прямолінійно між електродами, а й криволінійно, охоплюючи увесь електропровідний простір ванни.

Неоднорідність густини струму між електродами призводить не лише до поширення забруднень по перетину ванни, але й до сповільнення процесу очищення. Особливо сильні неоднорідності виявлені при використанні електродів, розмір яких у горизонтальному напрямі значно менший, ніж розмір ванни. Через викривлення ліній струму, густина якого суттєво зменшується в міру віддалення від найкоротшої лінії, що сполучає електроди, іони по центру та по краях ванни проходять різний шлях та з різною напруженістю електрично-

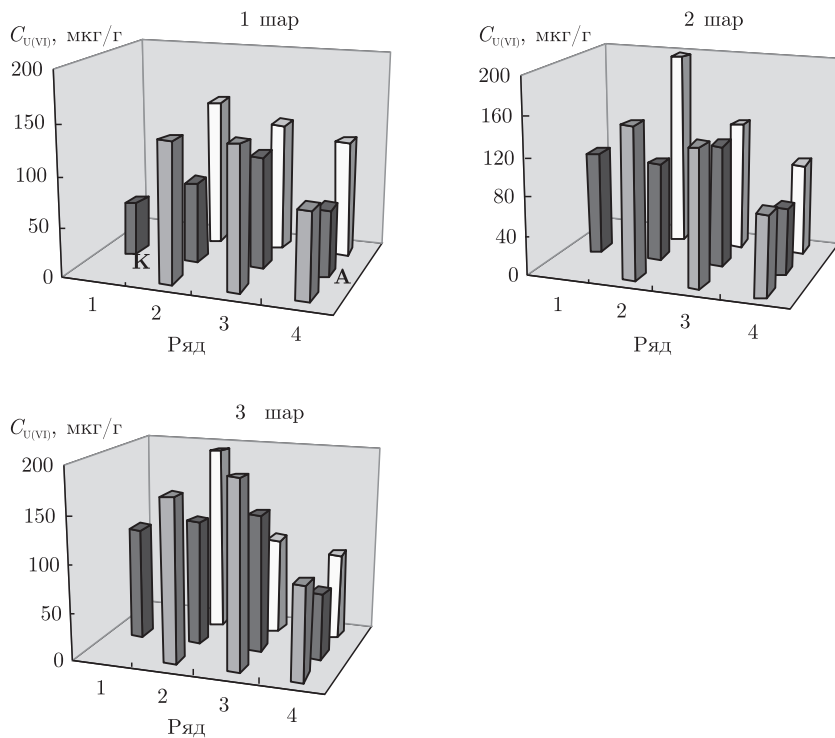


Рис. 2. Розподіл U(VI) в об'ємі ґрунту після 16 діб експерименту в умовах рівномірної густини струму (нумерація шарів зверху вниз; позначення електродів: К — катод, А — анод)

го поля. Враховуючи, що у випадку використаної нами комірки шлях та напруженість по центру та по краях ванни відрізняються приблизно в 3 рази, на електроміграційні процеси по краях комірки треба затратити в 9 разів більше часу, ніж по її центру. Як наслідок, при майже повному видаленні міді та урану по центру ванни їх концентрація біля стінок ванни залишається високою (див. рис. 1). Навпаки, при створенні умов для рівномірного розподілу струму не тільки не відбувається концентрування домішок біля стінок ванни (див. рис. 2), а й зростає швидкість очистки.

Іншою можливою причиною неоднорідності очистки ґрунту є значні зміни в характері електроміграційних та електроосмотичних потоків. Як і слід було очікувати, отримані експериментальні результати свідчать про поступове зниження рН ґрунту (рис. 3). Завдяки різній електроміграційній рухливості Н та ОН іонів, локальна зміна рН у поєднанні з поступовим видаленням солей з прианодної області та їх концентруванням у прикатодній області приводить до нестационарного та неоднорідного розподілу напруженості поля (рис. 4), тобто до нерівномірного електроміграційного перенесення забруднень та виникнення локальних перепадів їх концентрації. Фактори, які сприяють виникненню неоднорідного розподілу напруги, викликають також зміни локальної величини електрокінетичного потенціалу і, відповідно, швидкості електроосмосу.

Слід відзначити, що основні характеристики подвійного електричного шару частинок ґрунту формуються, переважно, за рахунок його найбільш високодисперсної глинистої фракції. Залежно від її мінералогічного складу визначається знак і величина ζ -потенціалу і, таким чином, напрям і потужність електроосмотичного потоку. Наявність у тетраедричних та октаедричних сітках структур гідролізу та монтморилоніту, що в основному і складають глинисту фракцію дослідженого нами ґрунту, нестехіометричних ізоморфних

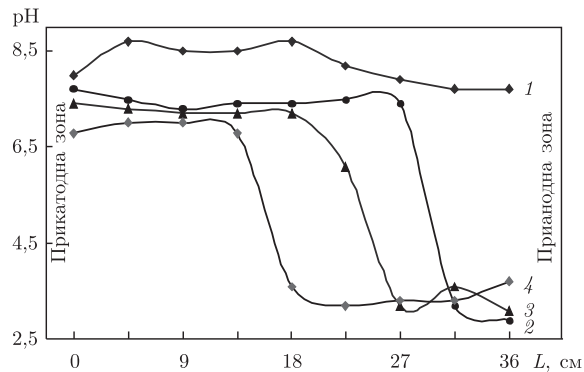


Рис. 3. Зміна рН ґрунту в процесі експерименту:
1 – 1 доба; 2 – 12 діб; 3 – 23 доби; 4 – 36 діб

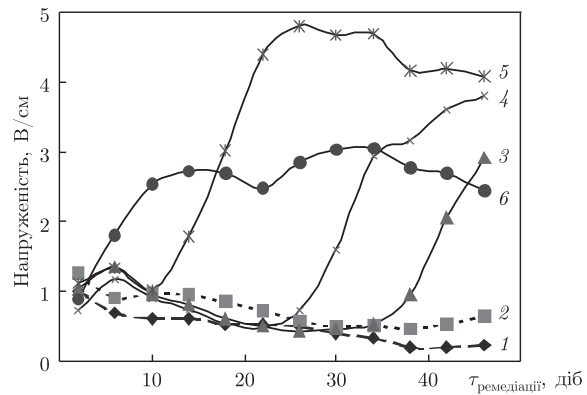


Рис. 4. Зміна напруженості електричного поля на ділянках ґрунту в процесі експерименту:
1...6 – послідовно розташовані ділянки ґрунту від прикатодного до прианодного

заміщень характеризує негативний заряд структури цих мінералів і відповідний знак ζ -потенціалу. Тому, незважаючи на деякі відмінності для них в характері зміни ζ -потенціалу від рН, напрям електроосмотичного потоку в наших експериментах збігався з напрямом електроміграції позитивно заряджених іонів металів [7, 8]. Однак нерівномірний та змінний у часі розподіл напруженості поля та поверхневого заряду частинок ґрунту призвів до нерівномірного електроміграційного перенесення іонів забруднення та до нерівномірного електроосмосу. Останній, в свою чергу, викликав неоднорідний гідростатичний тиск, який зумовив винесення рідини, а з нею і розчинених в ній домішок на поверхню. Результат дії саме цього фактора відображається в наявності помітних кількостей урану в поверхневих шарах зразка.

Для точної оцінки розподілу тисків та транспорту рідини у вертикальному та горизонтальному напрямках необхідним стало розв'язання нестационарної задачі про електроміграційне та електроосмотичне перенесення іонів, нестационарний та неоднорідний розподіл електричного поля та тиску. Враховуючи складність задачі, обмежимося якісними оцінками виникаючого гідростатичного тиску та кількості рідини, яка може бути винесена на поверхню або до нижніх шарів ґрунту.

Припустімо, що ґрунт за довжиною ванни можна умовно розділити на N ділянок довжиною L_n з різними електрокінетичними характеристиками. В наближенні не надто тонких пор (радіус пор r значно більший товщини подвійного електричного шару κ^{-1}) локальну швидкість електроосмосу $V_{eo,n}$ і локальний перепад тиску P_n можна навести через локальні значення електрокінетичного потенціалу ζ_n та напруженості електричного поля E_n як

$$V_{eo,n} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta}\zeta_n E_n; \quad P_n = \frac{8\eta L_n V_{eo,n}}{r^2}, \quad (1)$$

де ε – відносна діелектрична проникність рідини; ε_0 – діелектрична проникність вакууму; η – динамічна в'язкість рідини.

Якщо електрокінетичний потенціал та напруженість поля є незмінними за довжиною ванни, то градієнт тиску $P_n/L_n = P/L$ уздовж ванни є також незмінним, що відповідає однорідному електроосмосу. Однак суттєві відмінності в локальних значеннях E_n та ζ_n призводять до дисбалансу тисків.

У випадку закритої комірки, коли зміна напрямку течії рідини неможлива, такий перерозподіл електрокінетичного потенціалу та напруженості поля призводить до створення загального перепаду тиску P та до зміни сумарної швидкості потоку рідини V :

$$P = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0}{r^2} \sum_{n=1}^N \zeta_n E_n L_n, \quad V = \frac{r^2 P}{8\eta L} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta L} \sum_{n=1}^N \zeta_n E_n L_n, \quad (2)$$

де $L = \sum_{n=1}^N L_n$.

Зміну швидкості електроосмосу в порівнянні з початком експерименту можна отримати з урахуванням (2) у вигляді

$$\tilde{V} = \frac{\sum_{n=1}^N \zeta_n(t) E_n(t) L_n}{\zeta_0 E_0 L}, \quad (3)$$

де ζ_0 та E_0 — початкові однорідні — електрокінетичний потенціал та напруженість поля.

Використаємо отриманий вираз (3) та результати експериментальних вимірювань для оцінки швидкості транспортування рідини через ванну. Розглянемо, наприклад, розподіл напруженості електричного поля та електрокінетичного потенціалу через 10 діб від початку експерименту. Як видно з рис. 4, у цей період обробки ґрунту напруженість електричного поля в прианодній області значно вища за напруженість в інших частинах ґрунту, що, очевидно, пов'язано із поступовим знесоленням ґрунту і відповідним йому локальним ростом електричного опору. Саме в цій області відбувається і помітне зниження рН, яке призводить до сильного падіння електрокінетичного потенціалу ґрунту. В цей самий час у прикатодній області напруженість поля спадає, а в проміжковій області зростає. Враховуючи, що рН усіх ділянок, крім близьких до анода, за цей час змінився мало, можна вважати, що електрокінетичний потенціал тут також не змінився. З урахуванням цих величин, згідно з формулами (2) при $N = 6$ і $L_n = L/6$, можна показати, що швидкість електроосмосу за цей час повинна впасти у порівнянні з її початковим значенням приблизно на 20%, у той час як реальні експериментальні дані демонструють зменшення перенесення рідини у катодну камеру на 35%. Це зумовлено тим, що одночасно із зменшенням швидкості переносу рідини з анодної у катодну камеру в системі виникають вертикальні потоки рідини.

Глибина, з якої на поверхню може підніматись рідина, залежить від співвідношення між величиною тисків у горизонтальному та вертикальному напрямі. Порівняти різницю різних складових тиску можна, згідно з формулою (1), для сусідніх ділянок з різними значеннями електрокінетичного потенціалу чи напруженості електричного поля та формули для гідростатичного тиску P_h на глибині h_1 :

$$P_h = \rho g h_1, \quad (4)$$

де ρ — густина води; g — прискорення вільного падіння.

Використовуючи експериментальні значення напруженості поля (див. рис. 4), отримуємо (формула (1)), що різниця тисків між сусідніми ділянками при ефективних радіусах пор 0,3 та 0,5 мк має величину порядку 1700 та 670 н/м² відповідно.

Такі ж величини тиску отримуємо за формулою (4) для глибини $h_1 = 17$ см та 6 см. Це означає, що при радіусі пор 0,3 мк створена електроосмосом різниця тиску може подолати гідростатичний тиск приблизно з глибини 17 см, а при радіусі 0,5 мк з глибини 6 см.

Оскільки при розрахованих значеннях h_1 перенесення рідини в горизонтальному та вертикальному напрямках рівноправні, то можемо оцінити кількість рідини Q , що виноситься в комірку шириною l_1 з глибини h_1 на поверхню за час t , використовуючи формулу:

$$Q = V_{eo} h_1 l_1 \frac{t}{2}. \quad (5)$$

Враховуючи значення швидкості електроосмосу, отримане для області 6 після 10 діб експерименту, для $l_1 = 42$ см, знаходимо для $h_1 = 17$ см та 6 см об'ємну швидкість транспортування рідини на поверхню $Q = 30$ та 11 см³/год відповідно. Отримані значення кількості винесеної на поверхню рідини пояснюють більше зменшення швидкості електроосмосу, ніж розраховане за формулою (3), і добре узгоджуються з кількістю рідини, що була винесена на поверхню.

Таким чином, підсумовуючи отримані теоретичні оцінки та експериментальні результати, можна зробити висновок, що комплексні неоднорідні та нестационарні процеси, які розвиваються в природних дисперсних системах при накладанні електричного поля обумовлюють тривимірний перерозподіл катіонів-забруднювачів.

Цікаво відзначити, що наслідки вертикального перенесення забрудненої рідини можуть мати як негативний, так і позитивний характер. З одного боку, вертикальний транспорт забруднень перешкоджає їх концентруванню в електродній камері. З іншого — винесення забруднень на поверхню може суттєво підвищити загальну ефективність електроремедіації за умови вилучення найбільш забрудненого поверхневого шару. Зауважимо, що горизонтальне розміщення електродів у ґрунті з метою концентрування забруднення саме в поверхневих шарах пропонується і в деяких останніх роботах [9, 10].

Роботу виконано за фінансової підтримки Українського Науково-технологічного центру (грант 2426 "Електрохімічне відновлення радіоактивно забруднених вод, шламів та ґрунтів").

1. *Environmental restoration of metals contaminated soils* / Ed. by I. K. Iskandar. – Lewis Publ., Boca Raton, 2001. – 304 p.
2. *Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F.* An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments // *J. Hazard. Mater.* – 2001. – **85**. – P. 145–163.
3. *Kelsh D. J., Parsons M. W.* Department of energy sites suitable for electrokinetic remediation // *Ibid.* – 1997. – **55**. – P. 109–116.
4. *Kornilovich B., Mishchuk N., Abbruzzese C. et al.* Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2005. – **265**. – P. 114–123.
5. *Пилипенко А. Т., Корнилович Б. Ю., Лысенко В. И., Малярченко В. В.* Аквакомплексы меди (II) на поверхности активированных каолинитов // *Докл. АН СССР.* – 1989. – **305**, № 6. – С. 1408–1411.
6. *Корнилович Б. Ю., Пилипенко Г. Н., Боголепов А. А.* Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // *Радиохимия.* – 2006. – **48**, № 6. – С. 525–528.
7. *Stumm W.* *Chemistry of the Solid-Water Interface.* – New York: J. Wiley, 1992. – 980 p.
8. *Leroy P., Revil A.* A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals // *J. Coll. Intern. Sci.* – 2004. – **270**. – P. 371–380.
9. *Wang J.-Yu., Huang X.-J., Kao J. C. M., Stabnikova O.* Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – **65**. – P. 570–577.
10. *Zhou D.-M., Chen H.-F., Cang L., Wang Yu-J.* Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field // *Chemosphere.* – 2007. – **67**. – P. 1671–1676.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 19.06.2007