

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДА ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА С ЦЕЛЬЮ ЛИКВИДАЦИИ НАКОПЛЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА

М. В. Константиновская^{1*}, *В. С. Григорьев*², *В. В. Олискевич*³,
*Е. Г. Раевская*⁴

¹Общество с ограниченной ответственностью «ЭКОЭНЕРГОТЕХ», Москва, Россия
*e-mail: 1117731@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

³Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий», Саратов, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11.04.2017 г.

Предложен перспективный способ очистки химически загрязненной почвы на месте загрязнения (*in situ*) без выемки грунта на основе СВЧ-технологии. Рассмотрено воздействие электромагнитного поля СВЧ-диапазона на образцы почвы (песок), загрязненные остатками представителей фосфорсодержащих пестицидов, нефтепродуктов (керосин), аварийно химически опасных веществ (акрилонитрил). Способ очистки грунта осуществляется путем воздействия на зараженную почву электромагнитным полем с частотой 2450 МГц, производимым генератором (магнетрон М-104) с потребляемой мощностью 0,6 кВт. Установлено влияние влажности почвы и введения неорганических и органических добавок на эффективность обезвреживания почвы.

Ключевые слова: химически загрязненный грунт, СВЧ-поле, эффективность обезвреживания, лабораторная СВЧ-установка, технология обезвреживания грунта, микроволновое воздействие.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы разработки технологических решений по обезвреживанию территорий, загрязненных опасными химическими веществами, актуальны для многих регионов России [1, 2]. Но реабилитация загрязненных территорий является проблемой не только России, она остро стоит во всем мире [3]. Активно выполняются исследования по выявлению и инвентаризации зон техногенного загрязнения, осуществляются разработки технологий их очистки и ремедиации (восстановления). В зависимости от природы метода способы очистки почвы от загрязнений можно разделить на физические, химические, физико-химические и биохимические [4-11].

В то же время способы и технологии обезвреживания загрязненных почв часто рассматривают с позиции их места (способа) применения. Множество проведенных исследований посвящено изысканию эффективных технологий очистки почвы от техногенных загрязнений *in situ* (переработка грунта на месте) и *ex situ* (вывоз и последующая переработка).

Ликвидация загрязнений путем извлечения и последующей обработки почвогрунтов на стационарных установках является нецелесообразной ввиду отсутствия надежных технологий извлечения загрязненного грунта, исключаящих сопутствующее загрязнение окружающей среды, возможности образования значительного количества опасных отходов (в том числе, при операциях извлечения, перевозки и переработки загрязненных почвогрунтов). Дополнительными факторами, ограничивающими выбор возможных вариантов обезвреживания опасных (часто токсичных) химических веществ, являются широкая номенклатура загрязняющих веществ и продуктов их деструкции, различное их распределение в почвенном слое (поверхностное и глубинное), различие сорбирующих свойств разнородных почв (песок, торф, чернозем, глины и др.), необходимость приведения загрязненных территорий в соответствие с санитарно-гигиеническими и природоохранными требованиями.

Замена загрязненного грунта не всегда может быть осуществлена в силу экономических, технологических и экологических проблем. Кроме того, этот технологический процесс не получает комплексного экологического решения, поскольку захоронение в другом месте связано с решением определенного объема природоохранных мероприятий. Более прогрессивным методом является очистка и санация загрязненного грунта непосредственно на загрязненной территории без его замены. Известен ряд технологий обезвреживания грунта без его изъятия:

- нейтрализация токсичных веществ, содержащихся в грунтовом массиве, с помощью химически активных веществ;
- вентиляция загрязненного грунта и удаление летучих веществ с помощью вакуумных скважин;
- вентиляция отвалов загрязненного грунта с предварительно внесенными микроорганизмами деструкторами опасного химического загрязнения.

В любом случае при реализации определенного метода учитывается природа и глубина загрязнения, уровень загрязненности, тип почв и др.

Существуют химические технологии связывания токсичных веществ в нерастворимые и нетоксичные соединения. Однако часто технологическая схема такой обработки включает выемку грунта, смешение с химическим реагентом в грунтово-смесительной машине, контроль качества очистки, возврат обезвреженного грунта на прежнее место или вывоз в другое место складирования.

Микробиологический метод санации загрязненной территории также требует специальной ее подготовки, дозирования питательных веществ и специфических микроорганизмов. На эффективность этого процесса влияют такие факторы, как температура окружающего воздуха, влажность грунта,

режим вентиляции воздуха (воздухообмен). Практический опыт применения такого метода показывает, что для обеспечения очистки на уровне 75-80% требуется около 5 месяцев.

Проведенный анализ литературы показал, что наиболее перспективным и лишенным перечисленных выше недостатков других методов очистки химически зараженного грунта, может быть *in situ* метод очистки на основе СВЧ-технологии.

Развитие СВЧ-энергетики стимулировало исследования по применению электромагнитных полей для решения широкого круга экологических проблем, в частности, для обработки почвы, зараженной остатками токсичных веществ [12, 13], пиролитического обезвреживания медицинских отходов [14], дезинфекции защищенного грунта теплиц [15], очистки нефтезагрязненных почв с помощью микроволнового излучения и интенсификации химических процессов [16], переработки углеводородсодержащих отходов нефтехимических производств [17], термического разложения отравляющих веществ непосредственно в снарядах [18], нагрева зерна, сушки древесины и других объектов в микроволновом поле [19, 20], разработке СВЧ-установок тепловой обработки осадков сточных вод [21] и другие [22-24].

Настоящие исследования посвящены исследованию физико-химических процессов и разработке технологии обезвреживания техногенно загрязненных почв с помощью микроволнового воздействия токов СВЧ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В качестве тест-объекта для проведения экспериментальных исследований по обезвреживанию почвы в СВЧ-поле выбран песок кварцевый небогатенный Раменского горнообогатительного комбината по ГОСТ 22551-77, лишенный посторонних включений и органического материала. Слабогумусированные песчаные почвы обеспечивают максимальную миграцию веществ в сопредельные среды. Кроме того, песок имеет более низкие электрофизические свойства по сравнению с другими типами почв, что важно при оценке эффективности его очистки от токсичных химических веществ (ТХВ) методом СВЧ-воздействия.

Влажность проб почвы определяли стандартным гравиметрическим методом [25].

Загрязняющие вещества, используемые в работе:

– керосин по ГОСТ 1585-99, как представитель продуктов перегонки нефти;

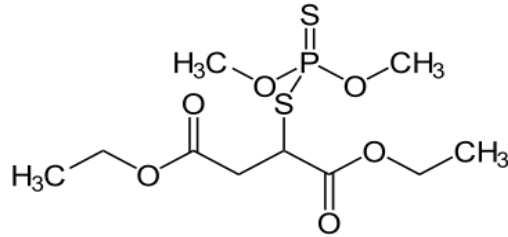
– нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил, цианистый винил), по ГОСТ 11097-86, как представитель аварийно химически опасных веществ (АХОВ);

– фосфорорганические пестициды: карбофос (малатион, малатон) – О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксиэтил)дитиофосфат; метафос (метилпаратион, вофатокс) – О,О-диметил-О-(4-нитрофенил)тиофосфат; тиофос (паратион,

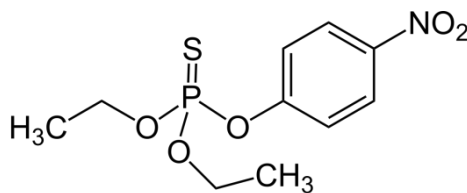
препарат НИУИФ-100, диэтилмононитрофенилтиофосфат) - O,O-диэтил-O-(4-нитрофенил)тиофосфат;

– модельное соединение, используемое в качестве сырья в производстве пестицидов – триэтилфосфат.

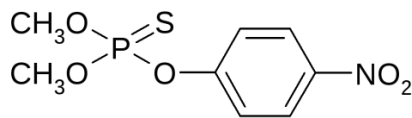
Химическая структура использованных в данном исследовании пестицидов и триэтилфосфата приведена на рисунке 1.



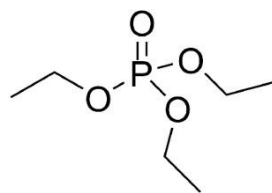
Карбофос



Тиофос



Метафос



Триэтилфосфат

Рис. 1. Химическая структура исследуемых пестицидов и триэтилфосфата.

Качественный и количественный анализ почв выполняли согласно методикам [26]. Для определения присутствия хлорорганических пестицидов проводили экстракцию пробы смесью гексана и ацетона (4 : 1). Количественное определение выполняли методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов на хроматографе «Кристалл 2000 М». Аналитические исследования были выполнены с использованием

государственных стандартных образцов, приобретенных в ассоциации «Экоаналитика».

Функциональная схема лабораторной стационарной СВЧ установки по обеззараживанию почвы

По функциональному признаку лабораторная стационарная установка по обеззараживанию почвы состоит из следующих узлов.

1. Узел генерации СВЧ-энергии для создания сверхвысокочастотного электромагнитного поля представляет собой электронную схему, основой которой является генератор СВЧ поля - магнетрон М-104. Выходная мощность генератора 600 Вт, электромагнитная частота поля 2450 МГц. Реакционный блок представляет собой герметично замкнутую металлическую камеру - резонатор.

2. Узел термообработки образцов почвы сверхвысокочастотным полем представляет собой кварцевую кювету с крышкой, которая снабжена газоотводной трубкой и отверстием для ввода гильзы термопары.

3. Узел газоотводящей системы предназначен для вывода из зоны реакции газов, образующихся при термообработке зараженного грунта.

4. Система улавливания и концентрирования химических веществ, образующихся в результате термообработки зараженного грунта, представляет собой поглотительную склянку с барботером, заполненную соответствующим растворителем для улавливания химических веществ из отходящих реакционных газов. Поглотительный раствор анализируется на содержание химических веществ, выделяющихся в результате термической обработки грунта.

7. Система создания разряжения во всех рабочих узлах СВЧ-установки представляет собой водоструйный или вакуумный насос, обеспечивающий рабочее разряжение 50-150 мм водяного столба.

8. Система замера температуры в зоне реакции и передачи сигнала на регистрирующие приборы. Для замера температуры используется хромель-копелевая термопара.

9. Система регистрации температуры термообрабатываемой зараженной почвы представляет собой милливольтметр, шкала которого предварительно отградуирована в градусах по Цельсию. При снятии кинетических кривых может быть использован прибор для автоматической записи значений температуры.

Методика проведения эксперимента

Навеску песка, предварительно очищенного, промытого и прокаленного, помещают в круглодонную колбу, вносят при постоянном перемешивании электродвигателем по каплям расчетное количество загрязняющего вещества и продолжают перемешивание еще в течение 30 мин.

Полученные образцы с заданной степенью загрязнения переносят в кварцевую кювету цилиндрической формы ($d = 100$ мм и $h = 55$ мм),

взвешивают на технических весах и помещают в рабочую камеру СВЧ-установки. На кварцевую кювету сверху устанавливают кварцевую крышку, соединенную с газоотводной трубкой, которая выводится из рабочей камеры через стенку микроволновой печи. Конец газоотводной трубки соединяют с патрубком системы улавливания и нейтрализации загрязнителя, через которые в кварцевой кювете создается рабочее разрежение (50-150 мм вод. ст.). Система улавливания представляет собой ряд последовательно захлажденных ловушек (до 0°C – мокрый лед, до -15°C – лед с поваренной солью и -72°C – твердая углекислота в хлороформе), где происходит конденсация паров веществ, извлеченных из почвы.

Несконденсированные газы проходят колонку с активированным углем и выбрасываются в систему вытяжки.

В отверстие крышки реакционной кюветы устанавливается гильза, в которую вводится хромель-копелевая термопара, позволяющая вести непрерывный замер температуры внутренней части образца в ходе эксперимента. Полученная при этом термограмма позволяет судить о времени очистки и производительности СВЧ-метода в заданных условиях.

Кроме того, использовались свойства неравномерности распределения электромагнитного поля в рабочей камере, обнаруженные нами при конструировании СВЧ-установки. Помещая испытываемые образцы в различные места рабочей камеры, варьировали напряженность электромагнитного поля сверхвысокой частоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические превращения фосфорорганических пестицидов в почве при СВЧ-облучении

Учитывая различные физико-химические свойства токсичных химических веществ (ТХВ), их термическую и гидролитическую устойчивость, представлялось целесообразным изучение процессов обезвреживания почвы и факторов, определяющих эффективность очистки с целью поиска методов ее повышения.

Изучение путей протекания химических реакций обезвреживания ТХВ при СВЧ-облучении проводилось на представителях фосфоорганических пестицидов: карбофос, метафос, тиофос. Поскольку уровень загрязнения почв пестицидами зависит от свойств и нормы расхода пестицидов, свойств и типа грунта, метеоусловий и других факторов, а также учитывая разрозненные и скудные литературные сведения о их содержании в поверхностном слое почвы глубиной до 30 см (от 0,01 мг/кг до 3-5 мг/кг), исходная плотность загрязнения в экспериментах с пестицидами была принята 10 мг/кг. Выбор этих пестицидов в качестве модельных веществ был сделан по нескольким причинам. Во-первых, эти пестициды получили наибольшее распространение для применения как в нашей стране, так и за рубежом. Во-вторых, существуют многочисленные способы идентификации и количественного определения веществ этого класса с помощью физико-химических и аналитических методов. В-третьих, при

нахождении общих закономерностей протеканий химических превращений в этом классе веществ эти закономерности могут учитываться при анализе возможных реакций разложения других типов ТХВ.

Кинетические кривые обезвреживания почвы (песок 20%-й влажности), зараженной пестицидами, в поле СВЧ приведены на рисунке 2.

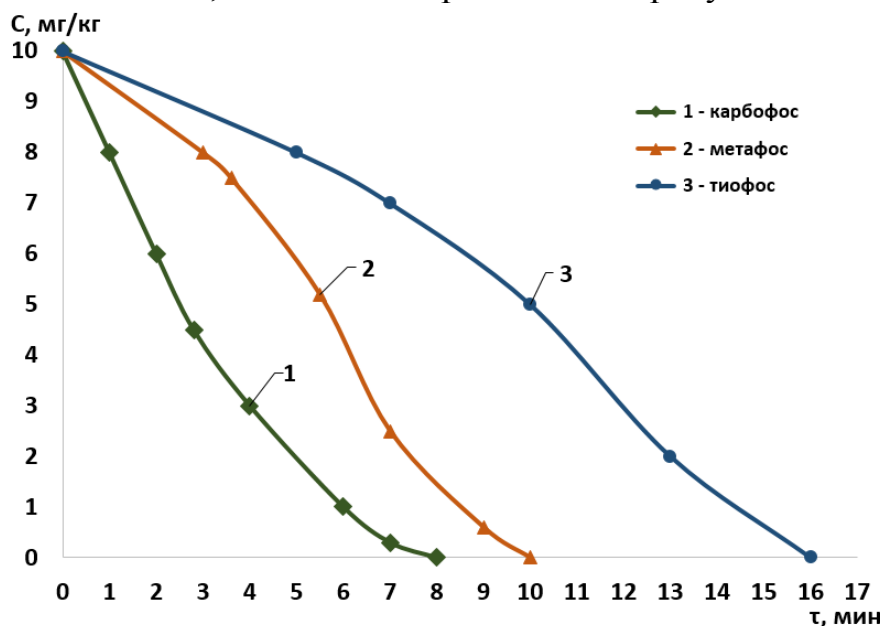
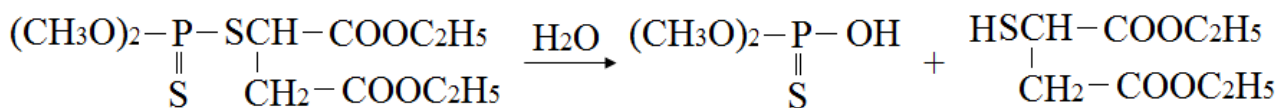


Рис. 2. Кинетические кривые обезвреживания почвы, загрязненной пестицидами, на СВЧ-установке.

Видно, что время полного удаления карбофоса из почвы составляет 8 минут (кривая 1), т.е. метод СВЧ-облучения достаточно эффективен для разложения карбофоса. Уже через 2 минуты наряду с исходным веществом были идентифицированы два других соединения: О,О-диметилтиофосфорная кислота и отщепленный меркаптан, что свидетельствует о прохождении реакции разложения карбофоса под воздействием влаги, содержащейся в почве.



Через 4 минуты, кроме исходного карбофоса (в количестве 30%), были обнаружены: О,О-диметилтиофосфорная кислота (18%), О,О-диметилфосфорная кислота (24%) и небольшое количество О-метилфосфорной кислоты (8%). После облучения в течение 7 минут содержание карбофоса в пробах уменьшилось до 3%, а содержание кислых фосфатов возросло до 95-97%. Через 8 минут в пробах были найдены в основном фосфорная кислота и небольшое количество О-метилфосфата. Таким образом, было показано, что в основе разложения карбофоса при обезвреживании почвы под воздействием СВЧ-облучения лежит реакция гидролитического отщепления тиоэфирной группы, которая придает токсичность всей молекуле.

Кинетическая кривая обезвреживания песка, зараженного тиофосом, также приведена на рис. 2 (кривая 3). Известно, что токсические свойства молекуле этого вещества придает *n*-нитрофенильная группа. После 8 минут облучения в поле СВЧ в продуктах реакции были обнаружены *O,O*-диэтилфосфат (10%), *n*-нитрофенол (4-5%). Спустя 10 минут отмечалось накопление *O,O*-диэтилфосфата (60%) и других продуктов гидролиза образовавшихся промежуточных соединений тиофоса. После облучения в течение 16 минут в образцах почвы тиофос не обнаруживался.

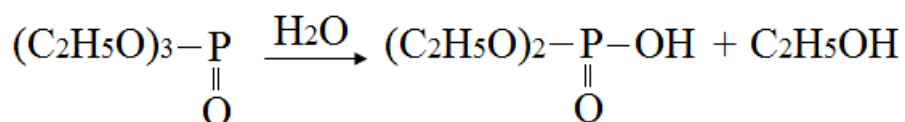
Метафос является аналогом тиофоса: замена в молекуле этокси групп на метокси группы должна привести к ослаблению связи фосфор-кислород эфирной группы. Поэтому вероятен конкурентный отрыв метокси групп параллельно или даже раньше *n*-нитрофенильной группы. Действительно, кроме продуктов, аналогичных представленным выше для тиофоса, в случае метафоса были обнаружены кислые эфиры *O*-метил-*O-n*-нитрофенилтиофосфата и *O*-метил-*O-n*-нитрофенилфосфата, образующиеся в результате гидролитического разложения метафоса. Общая скорость обеззараживания почвы в случае метафоса была гораздо выше, чем у тиофоса. Полное разложение метафоса в образцах песка наблюдалось при 10 минутной выдержке в поле СВЧ.

Кинетические исследования скорости обеззараживания почвы

Как показали проведенные исследования по изучению химических процессов, протекающих при СВЧ-облучении грунтов, зараженных фосфорорганическими пестицидами, несмотря на различия в строении молекул этих веществ и различное время полной детоксикации образцов почвы, общей закономерностью является превалирующее протекание реакций гидролитического расщепления под действием влаги, находящейся в почве.

Представляло интерес провести кинетические исследования скорости обеззараживания почвы на модельном веществе того же класса – триэтилфосфате. При его выборе исходили из того, что основные показатели триэтилфосфата (температура кипения, упругость паров, гидролитическая устойчивость, термическая стойкость) превышают эти же показатели у большинства токсичных химических соединений. В связи с этим результаты, полученные при кинетических исследованиях поведения триэтилфосфата в СВЧ-поле, с достаточной степенью достоверности могут быть перенесены на поведение в микроволновом поле других токсичных химических веществ.

С целью определения порядка и константы скорости реакции обезвреживания грунта, содержащего триэтилфосфат, была снята кинетическая кривая разложения этого соединения в СВЧ-поле (рис. 3). Исходная плотность заражения составляла 500 мг/кг. Следует учесть, что возможен медленный гидролиз одной из алкоксильных групп триэтилфосфата:



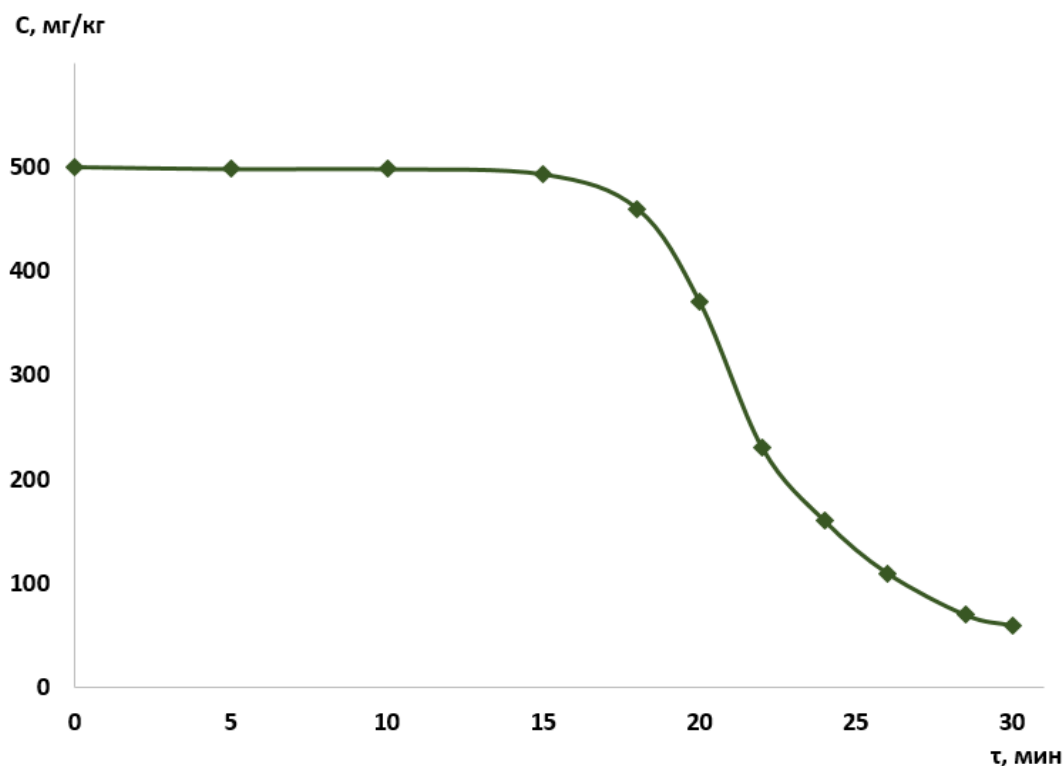


Рис. 3. Кинетическая кривая обезвреживания почвы, содержащей триэтилфосфат, на СВЧ-установке.

Для обработки полученных результатов (таблица 1) использовали уравнения формальной кинетики.

Таблица 1. Кинетические данные разложения триэтилфосфата в СВЧ-поле

τ, мин	18	20	22	24	26	28
(a - x)	500	360	250	175	125	100
lg (a - x)	2,70	2,56	2,39	2,20	2,09	2,00

а – начальная концентрация триэтилфосфата;
 x – уменьшение концентрации триэтилфосфата за время τ;
 (a - x) – концентрация триэтилфосфата в момент времени τ

Построенная зависимость lg(a - x) от τ (рис. 4) имеет линейный характер, что указывает на первый порядок реакции обезвреживания триэтилфосфата, а кинетическое уравнение можно записать в виде:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a - x},$$

где k – константа скорости реакции обезвреживания.

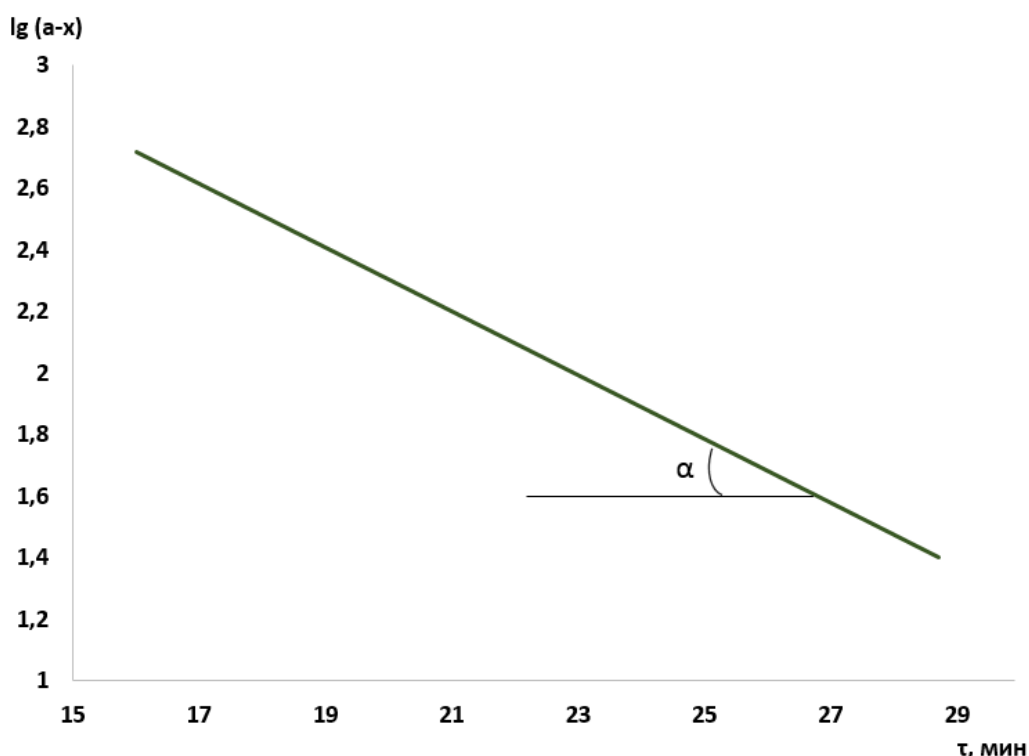


Рис. 4. Полулогарифмическая зависимость обезвреживания триэтилфосфата на СВЧ-установке.

Из полученных данных можно вычислить:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{k}{2,303} = -1,39 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

откуда получается $k = 0,032 \text{ мин}^{-1}$, а время полупревращения триэтилфосфата в данных условиях вычисляется по формуле:

$$\tau_{0,5} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,032} = 21,7 \text{ мин.}$$

Полученные данные еще раз подтверждают важную роль влаги в процессе обезвреживания почвы в приведенных условиях (уравнение первого порядка подразумевает ее избыток).

Факторы, определяющие эффективность обезвреживания токсичных химических веществ (ТХВ) в СВЧ-поле, и методы повышения эффективности

В ходе обезвреживания грунта от ТХВ в основном протекают следующие процессы:

- 1) испарение и возгонка веществ при нагреве в поле СВЧ;
- 2) гидролиз веществ под действием влаги почвы;

3) термическая деструкция веществ с последующим испарением, возгонкой или десорбцией продуктов разложения.

Удельный вес каждого из них и эффективность обезвреживания в целом в значительной мере зависит от скорости подвода энергии и количества тепла, поглощаемого зараженным грунтом.

Количество тепла, выделяемого в единице объема грунта Q_v (вт/см²) при СВЧ-облучении, выражается формулой:

$$Q_v = 0,555 \cdot E^2 \cdot \vartheta \cdot \varepsilon \cdot tg\delta,$$

где E – напряженность внешнего электрического поля, в/см; ϑ – частота поля, Гц; ε – диэлектрическая проницаемость почвы; $tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Как видно из приведенной формулы, для увеличения эффективности нагрева желательно увеличивать напряженность электрического поля (E). Однако при большой напряженности поля возможен электрический пробой и выход СВЧ-установки из строя.

Другим путем увеличения эффективности нагрева служит увеличение частоты электромагнитного поля (ϑ). Значения частоты микроволнового излучения лежат в диапазоне 300-300000 МГц. В промышленности и для научных исследований используют четыре частоты: 915, 2450, 5800 и 22125 МГц. Из этих частот наиболее часто используется частота 2450 МГц и именно на этой частоте работает созданная лабораторная установка по термообработке грунтов, зараженных ТХВ.

Одним из условий равномерного повышения температуры во всем объеме грунта является превышение глубины проникновения электромагнитных волн в почву над ее толщиной:

$$d = \frac{1,5 \cdot 10^{10}}{\pi \cdot \vartheta \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot tg\delta},$$

где d – глубина распространения СВЧ-поля, см.

Электрофизические свойства увлажненного грунта хорошо согласуются с применяемыми СВ-частотами. Так, на частоте 2450 МГц глубина проникновения для грунта составляет 70 см.

При прохождении микроволнового излучения через почву энергия поглощается в соответствии с коэффициентом диэлектрических потерь (k):

$$k = \varepsilon \cdot tg\delta.$$

Обычно потери микроволновой энергии в образцах происходят по двум механизмам: ионной проводимости и дипольного вращения.

Ионная проводимость обусловлена электрофоретической миграцией ионов в растворе при наложении электромагнитного поля. Следует учитывать, что все ионы, присутствующие в образце грунта, вносят вклад в проводимость, а вклад конкретных частиц определяется их относительным содержанием и подвижностью в данной среде. Потери, связанные с перемещением ионов, зависят от размера, заряда и удельной электропроводности растворенных в почвенной влаге ионов.

Вращательное движение диполей (которыми являются молекулы воды, содержащиеся в почве) возникает благодаря тому, что в электрическом поле молекулы воды, имеющие постоянный или наведенный дипольный момент, приобретают определенную ориентацию. С увеличением интенсивности электрического поля, обусловленного микроволновым излучением, происходит ориентация поляризованных молекул. При частоте 2450 МГц ориентация молекул и возвращение в беспорядочное состояние (с выделением тепловой энергии) происходит $4,9 \cdot 10^9$ раз в секунду, что приводит к очень быстрому нагреву исследуемой пробы.

Результаты экспериментальных исследований по определению вклада рассмотренных выше факторов (влажность, наличие солей) в эффективность нагрева почвы представлены на рисунке 5.

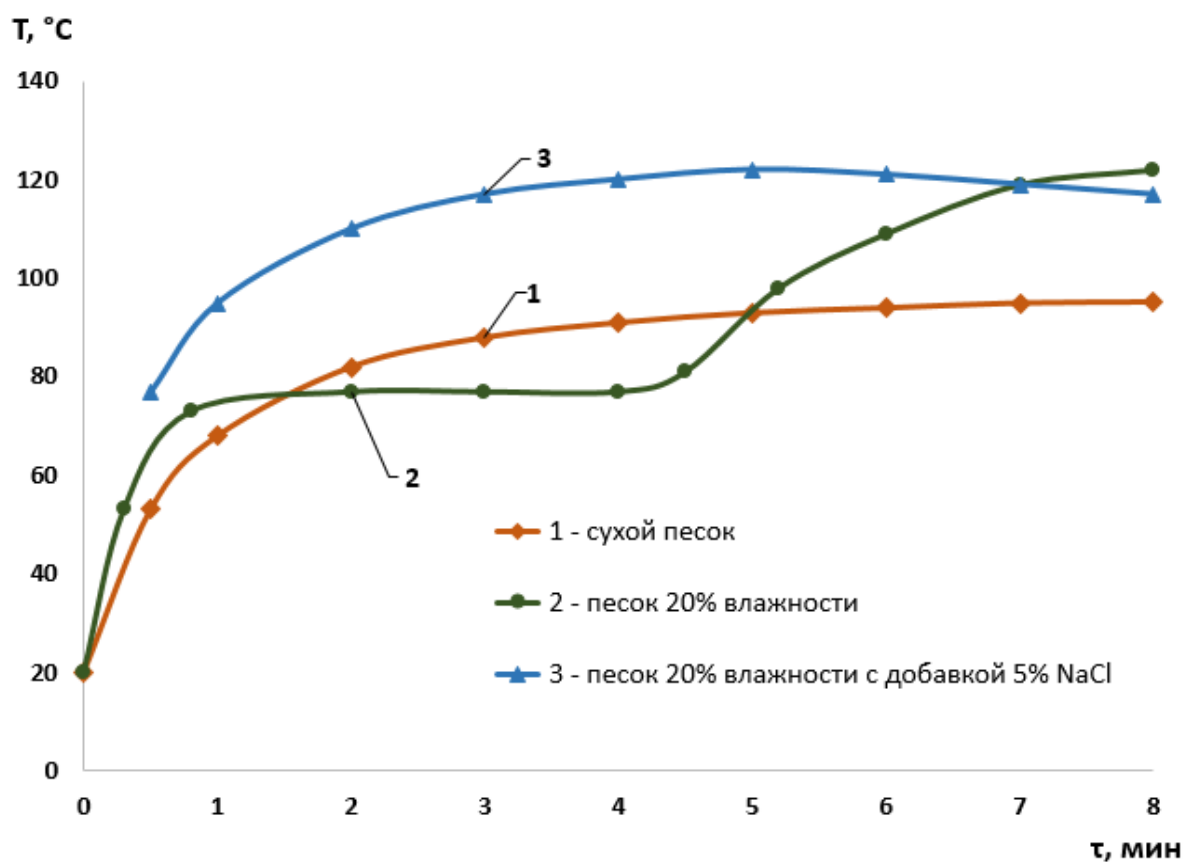


Рис. 5. Термограммы СВЧ-нагрева грунта различного типа.

Видно, что характер кривых нагрева образцов песка различен. Если при СВЧ-облучении воздушно-сухого песка (кривая 1) наблюдается постепенный нагрев почвы с выходом на плато при достижении температуры порядка 100°C , то для увлажненного песка, содержащего 20% воды, отмечается более сложный характер нагрева (кривая 2). При нагреве влажной почвы токами СВЧ характерно первоначально (1-1,5 мин) равномерное, более интенсивное выделение тепла во всем объеме влажного материала за счет превращения электрической энергии в тепло. Затем вследствие теплообмена с окружающей средой создается поле температур, вызывающее испарение содержащейся в почве влаги (участок постоянной температуры порядка 80°C) и соответственно

образование поля влагосодержания. В свою очередь, поля температур и влагосодержания влияют на интенсивность тепловыделения электрического поля, что в итоге приводит к дальнейшему протеканию процесса нагрева. Начиная с 6-7 мин, температура почвы возрастает, достигая значений 120-125°C.

Как уже отмечалось, на степень нагрева пробы и перенос влаги влияет также электродиффузия. Добавка легко переходящей в ионное состояние соли NaCl (кривая 3) вдвое сокращает время достижения максимальной температуры. Начиная с 3-ей минуты после СВЧ-облучения, температура почвы составляет 120-125°C. В данном случае общий поток влаги (γ) образца грунта при сушке СВЧ включает потоки под действием градиентов влагосодержания, температуры, давления и термодинамической силы:

$$\gamma = -a_m^u \rho_o \nabla U - a_m^t \rho_o \nabla T - a_m^p \rho_o \nabla P - a_m^e \rho_o E,$$

где $a_m^u, a_m^t, a_m^p, a_m^e$ – соответственно коэффициент диффузии, термодиффузии, бародиффузии и электродиффузии влажных материалов почвы; ρ_o – плотность диффундируемой массы; $\nabla U, \nabla T, \nabla P, E$ – соответственно градиенты влагосодержания, температуры, давления, термодинамической силы.

Обобщая приведенные выше материалы, еще раз подчеркнем основные факторы, влияющие на эффективность обезвреживания почвы методом СВЧ-облучения и возможность ее регулирования теми или иными параметрами при разработке оптимальных режимов обезвреживания ТХВ.

Для разработанной лабораторной установки напряженность и частота СВЧ-поля являются постоянными величинами. Тип почвы (песок, глина, чернозем и др.), а также природу ТХВ (с присущими им физико-химическими свойствами), также можно в данном случае считать вполне конкретными, безусловно имея ввиду изменения ряда показателей при переходе к иному типу почв или загрязняющих веществ. Коэффициент диэлектрических потерь почвы зависит от ее влажности, наличия в ней химических добавок, улучшающих ее электрофизические свойства (в частности, показатель диэлектрической проницаемости). Эти показатели поддаются варьированию при постановке опытов, а также при практической реализации метода СВЧ-облучения местности, зараженной ТХВ.

Например, можно рекомендовать проводить обезвреживание грунта с помощью токов СВЧ после дождя, когда сохраняется повышенная влажность почвы, или рассмотреть возможность внесения в почву безвредных в экологическом отношении химических соединений. Поскольку последнее предложение вносит определенные трудности в реализацию метода СВЧ-облучения, им целесообразно воспользоваться лишь на ограниченных участках местности, зараженных наиболее стойкими ТХВ.

Помимо влияния влажности и наличия ионов, определенный вклад в эффективность СВЧ нагрева вносит и поляризуемость самого загрязнителя (пестицида). В этой связи целесообразно было проверить, сохраняется ли эта

закономерность при очистке почвы, загрязненной неполярными веществами, например, нефтепродуктами. При выборе керосина в качестве одного из представителей широкого спектра группы топлив, учитывали его гидрофобность и химический состав, обеспечивающий неполярность. Он не смешивается с водой, но обладает высокой проникающей способностью в поры и трещины различных материалов, в том числе и различных видов грунтов. Вследствие высокой адгезии и смачивающей способности, будет происходить снижение скорости десорбции этого загрязнителя из зараженной почвы.

Исследования эффективности очистки в СВЧ-поле грунта, загрязненного нефтепродуктами

Экспериментальные данные по очистке песка с исходным содержанием керосина 50 г/кг в зависимости от влагосодержания грунта приведены в таблице 2.

Проведенная серия опытов показала неэффективность использования энергии СВЧ-поля при очистке сухого песка, загрязненного продуктами перегонки нефти. В системе улавливания после 20 минут эксперимента было обнаружено только 3,5% от всего количества керосина, распределенного в образце. При влагосодержании 7%, т.е. при 50%-ном содержании влаги от полной влагоемкости образца песка, максимальный подъем температуры достигал 83°C.

Таблица 2. Эффективность очистки песка от керосина в поле СВЧ

Влагосодержание песка, %	Максимальная температура нагрева, °С	Степень очистки, %
0,01 (воздушно-сухой)	70	3,5
7	83	21
10	95	35
20	110	43
22	110	43

Примечание: время обработки 20 минут

Использование в опытах 10% и 20%-ного увлажнения свидетельствует о прямой зависимости степени очистки от количества содержащейся влаги. При внесении воды в количестве 20% степень очистки достигала 43%. Дальнейшее увлажнение не приводило к заметному увеличению степени очистки. С учетом этого, было признано целесообразным провести поиск веществ, которые бы могли существенно увеличить интенсивность нагрева образцов почвы, загрязненных керосином, при введении их в малых количествах в почву в виде водных растворов.

В качестве неорганических добавок было решено проверить наиболее распространенные и дешевые неорганические соли: NaCl, Na₂CO₃, NH₄NO₃. Однако использование хлорида натрия и карбоната натрия - одних из самых доступных и дешевых химических веществ - возможно только при обнаружении их высокой эффективности и возможности использования в микро-количествах, так как применение их в большом количестве может

привести к засолению почвы и невозможности ее последующего использования. Использование относительно дешевого нитрата аммония возможно уже в более высоких концентрациях, так как он может термически разлагаться в процессе СВЧ-обработки почвы (разлагается при температуре более 190°C). Кроме того, под действием гетеротрофных бактерий он полностью разлагается за счет процессов аммонификации и денитрификации.

Эксперимент проводился в условиях, аналогичных описанных нами ранее. Добавки вводились в образцы почвы в виде водных растворов с последующим тщательным перемешиванием песка. Как показали исследования, добавки всех трех солей в микроколичествах не оказывают существенного влияния на интенсивность разогрева образцов песка по сравнению с простым увлажнением. Лишь при увеличении количества вводимых солей до 5% увеличивалась скорость разогрева образцов и степень извлечения загрязнителя (таблица 3).

Таблица 3. Эффективность СВЧ очистки песка, загрязненного керосином, в присутствии неорганических веществ

Неорганическая соль	Концентрация соли, %	Максимальная температура нагрева, °С	Степень очистки, %
NaCl	5	140	60
Na ₂ CO ₃	5	120	45
NH ₄ NO ₃	5	155	71

Примечание: влажность песка – 20%, степень загрязнения керосином – 50 г/кг

Видно, что наименьший эффект был получен при использовании в качестве добавки кальцинированной соды. Использование в качестве добавки хлорида натрия в таком же количестве несколько увеличивало эффективность очистки грунта. Максимальный подъем температуры в этом случае составил 140°C, а эффективность удаления загрязнителя составила 60%. Еще большей эффективности очистки почвы можно добиться, используя в качестве добавки аммонийную селитру. В этом случае максимальный подъем температуры составил 155°C, а эффективность очистки почвы по керосину составила 71%.

В целях повышения эффективности очистки грунта в СВЧ-поле был проведен поиск и исследования введения в процесс обезвреживания добавок органических веществ и сегнетоэлектриков.

Одним из наиболее доступных, относительно дешевых и не загрязняющих почву органических веществ является мочеви́на, которая характеризуется дипольным моментом $\mu = 4,56 \text{ D}$, косвенно указывающим на высокие значения диэлектрической проницаемости. Более того, мочеви́на используется в качестве удобрения для подкормки растений.

Известно несколько сотен полярных диэлектриков, обладающих самопроизвольной (спонтанной) поляризацией (сегнетоэлектриков), но наиболее широко применяют следующие: KН₂РО₄ – дигидрофосфат калия; ВаTiO₃ – титанат бария; LiNbO₃ – ниобат лития; (-СН₂-CF₂-)_n – поливинилиденфторид; NaН₂РО₄ – дигидрофосфат натрия. Из приведенного

перечня сегнетоэлектриков наиболее доступным является дигидрофосфат калия. Остальные вещества являются редко встречающимися, малодоступными, дорогими и не могут быть использованы в виде добавок.

Для введения в качестве добавки был использован устойчивый гидрат соли – $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который при 95°C теряет кристаллизационную воду.

Введение дигидрофосфата натрия в виде водного раствора в загрязненный керосином песок привело к максимальному повышению эффективности СВЧ-метода очистки. Загрязнитель полностью удалялся из грунта (таблица 4), хотя при этом наблюдался резкий, неуправляемый рост температуры образца почвы, что приводит к необходимости быстрого отключения СВЧ-установки во избежание ее выхода из строя.

В связи с этим представлялось интересным исследование еще одного представителя кислых солей фосфатов - однозамещенного фосфорнокислого кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). Тем более, что это вещество является основой широко распространенного удобрения – двойного суперфосфата, представляющего собой гидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Возможность повышения эффективности очистки в данном случае будет удачно сочетаться с одновременным введением в почву высокоэффективных удобрений.

Таблица 4. Влияние добавок органических веществ и сегнетоэлектриков на степень очистки песка, загрязненного керосином

Добавка	Концентрация добавки, %	Максимальная температура нагрева, $^\circ\text{C}$	Степень очистки, %
Мочевина	2,5	170	75
Дигидрофосфат натрия	2,5	> 200	100
Двойной суперфосфат	2,5	> 200	100

В качестве добавок использовали суперфосфат двойной $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при температуре 109°C теряет кристаллизационную воду и при температуре $> 200^\circ\text{C}$ разлагается. Его серьезным недостатком является плохая растворимость в воде, поэтому его распределяли в зараженном образце в виде водной суспензии.

Исследования эффективности очистки почв, загрязненных аварийно химически опасными веществами (АХОВ)

В проведенных выше исследованиях была показана эффективность СВЧ-очистки почвы при исходных концентрациях пестицидов – 10 мг/кг и керосина – 50 г/кг. Представляло практический интерес найти закономерности процесса обезвреживания при более высоких плотностях загрязнения грунта, которые могут иметь место при аварийных ситуациях в хранилищах АХОВ или при перевозке и разгерметизации емкостей с АХОВ. Особенно велики уровни заражения почвы будут в районах с песчаным типом грунта.

В качестве представителя АХОВ был выбран акрилонитрил как наиболее устойчивый к очистке загрязнитель. В ходе экспериментов, проведенных по

ранее описанной методике на лабораторной СВЧ-установке, было определено время обработки, необходимое для полного исчезновения следов загрязняющего вещества (таблица 5).

Таблица 5. Время обезвреживания почвы, загрязненной акрилонитрилом при различных начальных концентрациях

Наименование	Экспериментальные данные			
Исходная плотность заражения, г/кг	1	20	80	200
Время полного обезвреживания, мин	8	9	13	23

Найденная зависимость графически изображается прямой линией, и с ее помощью может быть найдена скорость и время обезвреживания для разных значений начальных концентраций АХОВ в почве (рис. 6).

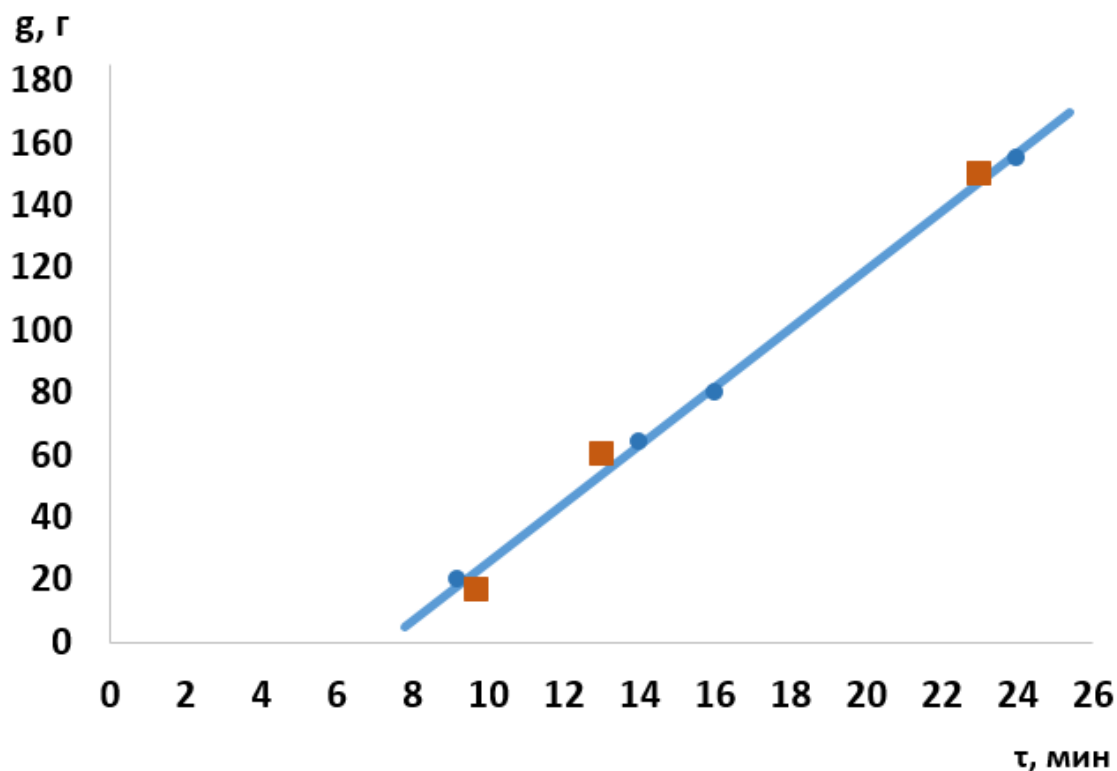


Рис. 6. Зависимость времени обезвреживания грунта от абсолютного содержания акрилонитрила в испытываемых образцах почвы.

- – экспериментальные данные в серии опытов с разными уровнями плотности заражения почвы акрилонитрилом (таблица 5)
- – экспериментальные данные в серии опытов с различными весовыми количествами образцов почвы, зараженной акрилонитрилом (таблица 6)

Анализируя полученную зависимость времени обезвреживания почвы от степени ее загрязнения акрилонитрилом, необходимо учитывать, что с водой акрилонитрил образует бинарную азеотропную смесь, содержащую 12% воды и 88% акрилонитрила и кипящую при температуре 71°C, и это является

дополнительным фактором, который вносит свой вклад в эффективность очистки. Температура кипения нераздельнокипящей азеотропной смеси по мере ее испарения не изменяется вплоть до полного удаления азеотропа из испытуемого образца почвы.

Для расчета производительности СВЧ-установки, необходимо выяснить закономерности полного обезвреживания почвы в зависимости от общего количества зараженного грунта. Были приготовлены образцы из навесок сухого песка 100 г, 350 г, 500 г, 775 г с одинаковой исходной плотностью заражения акрилонитрилом – 200 г/кг (таблица 6).

Таблица 6. Состав образцов грунта, зараженного акрилонитрилом, и время их обезвреживания в СВЧ-поле

Параметр образца	Номер образца			
	1	2	3	4
Вес высушенного образца песка, г	100	350	500	775
Вес акрилонитрила, г	20	70	10	155
Общий вес образца, г	120	420	60	930
Время полного обезвреживания, мин	9	14	17	23

Примечание: исходная концентрация акрилонитрила – 200 г/кг

Следует отметить, что если графически представить зависимость времени обезвреживания образцов почвы в СВЧ-поле от абсолютного содержания акрилонитрила в обезвреживаемых образцах, то можно заметить, что все точки полученных результатов серии экспериментов (таблицы 5, 6) ложатся на одну прямую (рисунок 6).

Таким образом, зная или вычисляя суммарное количество АХОВ в зараженном объеме почвы, можно найти по графику или вычислить максимальное время требуемой обработки. Значит, исходя из полученного экспериментального материала, можно определить производительность метода обеззараживания грунта в СВЧ-поле (таблица 7), произвести расчет производительности будущих передвижных СВЧ-установок большой мощности и оценить возможную стоимость проведения этих работ.

Таблица 7. Оптимальные параметры процесса обезвреживания грунта с различной исходной плотностью заражения акрилонитрилом для лабораторной установки с мощностью 600 Вт

№ п/п	Общий вес образца, г	Исходная плотность заражения, г/кг	Время полного обезвреживания, мин.	Мощность, подаваемая в резонатор, Вт	Производительность лабораторной СВЧ-установки, кг/час	Удельный расход электроэнергии, квт·ч/кг
1	775,8	1	3	600	5,82	0,103
2	790,5	80	9	600	5,27	0,114
3	837,0	80	13	600	3,86	0,155
4	930,0	200	23	600	2,43	0,247

Перспектива разработки мобильных СВЧ-установок для очистки почвы

Принципиально возможна разработка двух типов мобильных СВЧ-установок. Установка первого типа работает на принципе забора (выемки зараженного грунта), его обезвреживания в специальном барабане и последующей его выгрузке в пределах загрязненной площадки. СВЧ-установка второго типа работает по принципу непрерывной подачи СВЧ-энергии в толщину грунта без его выемки. Принципиальная схема этой конструкции приведена на рисунке 7.

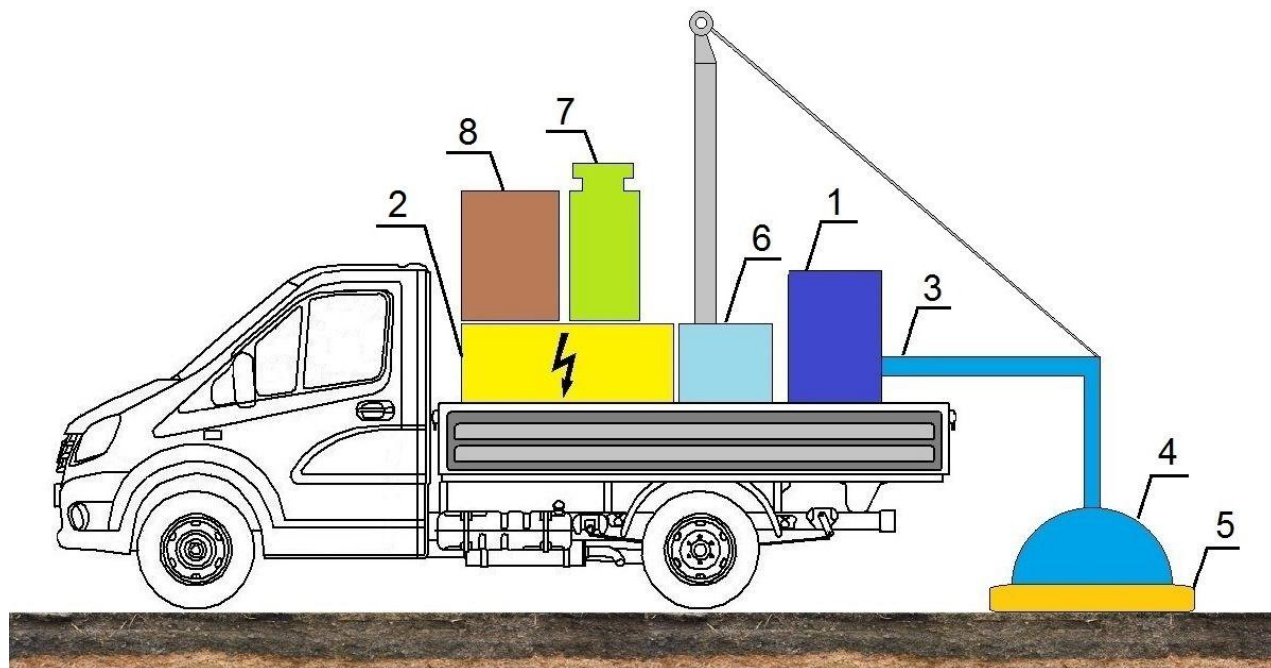


Рис. 7. Схема передвижной СВЧ-установки для обезвреживания грунта без его выемки. 1 – генератор СВЧ-поля; 2 – силовой агрегат; 3 – волновод-вакуумная линия; 4 – резонатор; 5 – защитный манжет; 6 – вакуум-насос; 7 – система очистки воздуха; 8 – конденсатор-нейтрализатор.

Основной принцип работы установки этого типа заключается в следующем. По результатам анализа в соответствии с производительностью выбирается скорость передвижения СВЧ-установки. Водитель-оператор опускает на зараженный грунт резонатор (защитный экран) (поз. 4, рис. 7), включает работу всех узлов установки и начинает медленное движение с заданной скоростью. Защитный манжет (5), представляющий из себя комбинацию листовой резины и мелкоячеистой металлической сетки, служит для плавного обтекания всех неровностей грунта с одновременной защитой от паразитных СВЧ-излучений и сохранением герметичности в системе разряжения. СВЧ-поле из генератора (1) через волновод-вакуумную линию подается в полость резонатора и поглощается массой зараженного грунта на площади, ограниченной контуром защитного экрана (10 м^2), с глубиной проникновения, зависящей от скорости при движении установки. Зараженный воздух через волновод (3) поступает в систему нейтрализации и очистки (7, 8) и выбрасывается очищенным в атмосферу.

Недостатки предложенной схемы:

– при сбое режимов работы установки возможны паразитные СВЧ-излучения, уровень которых не должен превышать допустимые нормы ПДУ – 10 мкВт/см^2 (санитарные нормы и правила при работе с источником электромагнитных полей высоких, ультравысоких и сверхвысоких частот);

– возможность частичного выделения паров вредных веществ за пределами контура защитного экрана.

Положительные стороны: простота конструкции; простота работы самой установки, не требующей выемки грунта.

Разработанная технология и методы СВЧ-очистки и обеззараживания загрязненного грунта соответствует основным задачам ФЦП «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014-2025 гг. по экологической реабилитации территорий, подверженных негативному техногенному воздействию в результате прошлой хозяйственной деятельности нефтедобывающей, химической промышленности, и будут способствовать восстановлению нарушенных природных систем и предотвращению экономического ущерба от возникновения и развития чрезвычайных ситуаций экотоксикологического характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана лабораторная СВЧ-установка для очистки химически зараженной почвы и показана перспективность применения микроволнового воздействия для обезвреживания и очистки техногенно-загрязненных территорий токсичными фосфорсодержащими пестицидами, нефтепродуктами и аварийно химически опасными веществами. Предложено введение добавок-активаторов, повышающих восприимчивость зараженного грунта к диэлектрическому нагреву с увеличением эффективности его обезвреживания. Рекомендован безрецептурный метод очистки почвы непосредственно на месте загрязнения без выемки грунта, позволяющий его реализацию в передвижных установках для очистки химически загрязненных территорий.

Список литературы:

1. *Лотош В.Е.* Очистка загрязненных земель. <http://lotosh.1gb.ru/fopp/txt/soils.pdf> (Дата обращения 10.04.2017).
2. Романенко Г.А. В сборнике: Проблемы техногенного воздействия на агропром. комплекс и реабилитации загрязнен. территорий. М.: РАСХН, 2003. С. 3.
3. *Джувеликян Х.А., Хайнце К.-Д., Шрайбер В.* // Вестник ВГУ. Сер. Химия, биология, фармация. 2003. № 1. С. 50.
4. Водяницкий Ю.Н., Трофимов С.Я., Шоба С.А. // Почвоведение. 2016. № 6. С. 755.
5. Масенов К.Б., Хамитов Н.М., Абсеитов Е.Т. // Наука и Мир. 2014. Т. 1. № 5 (9). С. 147.
6. Ефремова С.Ю. // Изв. Пензенского гос. педагогич. унив-та им. В.Г. Белинского. 2012. № 29. С. 379.
7. *Navarro S., Vela N., Navarro G.* // Span. J. Agr. Res. 2007. V. 5. No. 3. P. 357.
8. *Логинов О.Н., Силищев Н.Н., Бойко Т.Ф., Галимзянова Н.Ф.* Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнителей. Уфа: Гос. изд-во научно-технической литературы «Реактив». 2000. 100 с.

9. *Фатина П.Н., Лапаева И.В., Давыдова Е.А.* // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 5. С. 75.
10. *Костина Л.В., Куюкина М.С., Ившина И.Б.* // Вестник Пермского университета. 2009. Вып. 10. № 36. С. 96.
11. *Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н.* // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. 2016. № 2 (38). С. 77.
12. *Старец Я.А., Кочергин А.И., Гундобин Г.С., Рассудова Л.В.* // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2002. № 5. С. 58.
13. Патент 2308140 РФ, 2007.
14. *Благовещенская Т.С., Голубев В.П.* // Экология. 2015. № 5. С. 29.
15. *Кабалоев Т.Х.* Дис. ... канд.техн.наук. Владикавказ, 2005.
16. *Миннигалимов Р.З.* Дис. ... докт.техн.наук. Уфа, 2010.
17. Патент 2457910 РФ, 2012.
18. Патент 2093229 РФ, 1997.
19. *Васильев А.Н., Будников Д.А., Васильев А.А.* // Материалы Международной научно-технической конференции «Научно-технический прогресс в сельскохозяйственном производстве». Минск: НПЦ НАН Беларуси по механизации сельского хозяйства, 2014. С. 3.
20. *Морозов О., Каргин А., Савенко Г., Требух В., Воробьев И.* // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2010. № 3. С. 2.
21. *Гапоненков И.А.* Разработка СВЧ-установки тепловой обработки осадков сточных вод // Инновационный портал Мурманской области. <http://inno.gov-murman.ru/guide/projects/id9> (дата обращения 03.04.2017).
22. *Старец Я.А., Гундобин Г.С., Кочергин А.И., Марченков Ю.А., Рассудова Л.В., Соловьев В.А.* Разложение экотоксикантов и остекловывание твердых отходов с помощью СВЧ энергии // Материалы 5 Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения». Саратов: СГТУ, 2002.
23. *Злобина И.В.* Дис. ... канд.техн.наук. Саратов, 2015.
24. *Кожевников Д.А., Иванов Е.В., Винококуров В.А.* // Башкирский химический журнал. 2011. Т.18. № 4. С. 118.
25. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: МГУ, 1998.
26. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов в почве методом газо-жидкостной хроматографии. МУ №1766-77. М.: МЗ СССР, 1977.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AND METHOD OF CLEANING UP CHEMICALLY CONTAMINATED SOILS WITH THE PURPOSE OF ELIMINATION OF ACCUMULATED ENVIRONMENTAL DAMAGE

M. V. Konstantinovskaya^{1*}, *V. S. Grigor'ev*², *V. V. Olishevich*³, and *E. G. Raevskaya*⁴

¹OOO EKOENERGOTEKH, Moscow, Russia, *e-mail: 1117731@mail.ru

²Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM", Moscow, Russia

³OOO Nauchno-Issledovatel'skii Institut Tekhnologii Organicheskoi, Neorganicheskoi Khimii i Biotekhnologii, Saratov, Russia

⁴Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 11, 2017

A promising approach to cleaning up chemically contaminated soils at the site of pollution (*in situ*) without soil excavation, based on microwave technology is proposed. The effect of microwave frequency electromagnetic field on soil samples (sand) contaminated with different kinds of substances, i.e. residues of representative phosphorus-containing pesticides, petroleum products (kerosene), and hazardous chemicals (acrylonitrile) has been considered. The method for cleaning up soils is performed by exposing contaminated soil samples to an electromagnetic field with a frequency of 2450 MHz, generated by a Magnetron M-104 generator with a consumed power of 0.6 kW. The influence of moisture content and introduction of inorganic and organic additives on the efficiency of soil decontamination has been established.

Keywords: chemically contaminated soils, microwave field, decontamination efficiency, lab-scale microwave setup, soil decontamination technology, microwave effect.