Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК: 631.4: 502.65 DOI: 10.25514/CHS.2019.2.16012

Подход к санации химически загрязненных территорий с использованием физической модели поведения загрязняющих веществ в почве

В. Г. Петров*, М. А. Шумилова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия, *e-mail: petrov@udman.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

Аннотация – Предложен подход к выбору и реализации способа санации химически загрязненных земель с помощью предварительного изучения особенностей поведения загрязняющих веществ в поверхностном слое почвы в лабораторных условиях. С этой целью на специально сконструированном лабораторном стенде создавали физическую модель взаимодействия атмосферных осадков в виде дождя с загрязненным слоем почвы. Исследования проводили на образцах почвы различного типа после внесения в нее загрязнителя или на реальных образцах загрязненной почвы, с последующей реагентной обработкой с имитацией воздействия атмосферных осадков. Подход апробирован на примере обезвреживания двух типов загрязненных почв: 1) использования гидроксида кальция для санации образцов почв, моделирующих загрязнение арсенитом натрия как следствие уничтожения реагентными методами мышьяксодержащих видов химического оружия; 2) санации реальных образцов почвы, загрязненной в результате разлива химических отходов нефтедобычи. Показано, что при обработке загрязненной почвы выбранными реагентами период полувыведения поллютантов увеличился в 2–4 раза, что снизило возможность миграции загрязнителя. Сделан вывод об успешном использовании предложенного подхода для разработки и проведения санации химически загрязненных территорий в полевых условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций в короткие сроки.

Ключевые слова: химическое загрязнение почв, поведение загрязняющих веществ, санация почвы, разработка способов обезвреживания.

Chemically Contaminated Soil Detoxification Approach Using Physical Model of Pollutants' Behavior in Soil

V. G. Petrov*, and M. A. Shumilova

Udmurt Federal Research Center, Ural branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia, *e-mail: petrov@udman.ru

Received June 24, 2019

Abstract – An approach for selection and implementation of rehabilitation procedure for chemically contaminated lands has been proposed basing on preliminary studying behavior of pollutants in the surface soil layer under laboratory conditions. For this purpose, a physical model for interaction of atmospheric precipitation in the form of rain with a contaminated soil layer was created using a specially designed laboratory test installation. Studies were carried out using soil samples of various types after introducing a pollutant in soil sample or using relevant contaminated soil samples, followed by reagent treatment simulating precipitation exposure. The approach was validated as exemplified by detoxification of two types of contaminated soil samples: 1) applying calcium hydroxide for rehabilitation of soil samples simulating sodium arsenite contamination resulting from destruction of arsenic-containing types of chemical weapons, through reagent treatment procedures; 2) rehabilitation of real-life soil samples contaminated as a result of a spill of chemical waste from oil production. It was shown that the treatment of contaminated soil with the selected

reagents provided a 2–4 fold increase of the half-life of pollutants which reduced the possibility of pollutant migration. The conclusion has been made on successful use of the proposed approach for the development and rehabilitation of chemically contaminated territories in the field conditions and in emergency situations within a short period of time.

Keywords: chemical soil pollution, pollutant's behavior, soil detoxification, development of detoxification procedure.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений обеспечения химической безопасности является проведение санации химически загрязненных территорий, что требует значительных затрат на исследование уровней загрязнения, способов обезвреживания загрязняющих веществ, разработку плана санации [1] и мониторинг состояния почвы и переноса загрязняющих веществ в окружающую среду. С учетом увеличения степени загрязнения объектов окружающей среды, в том числе за счет размещения в них различных видов промышленных отходов, острота этой проблемы будет нарастать. Поэтому важной задачей является разработка простых и экономически выгодных методов оценки возможности применения различных технологий санации загрязненных почв и грунтов, а также прогнозирование дальнейшего поведения загрязняющих веществ после проведения работ по их обезвреживанию.

В связи с этим целью настоящей работы была оценка возможности применения запатентованного нами ранее подхода, основанного на создании лабораторной модели взаимодействия атмосферных осадков с загрязняющими веществами в поверхностном слое загрязненных почв и грунтов [2], для последующей разработки и осуществления подходящего способа санации в реальных условиях в короткие сроки. Применение данного подхода показано на двух примерах: для определения возможности использования гидроксида кальция для санации почвы, загрязненной арсенитом натрия, как пример обезвреживания загрязненной почвы в процессе уничтожения мышьяксодержащих отравляющих веществ [3]; и для разработки способа санации почвы, загрязненной отходами нефтепродуктов, содержащих соляную кислоту, которая используется в нефтедобыче [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был применен разработанный ранее метод исследования и подбора способа санации загрязненной почвы с использованием специально разработанного лабораторного стенда [2], представляющего собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. Образец почвы помещали в колонку, вносили в нее соответствующее загрязняющее химическое вещество, после чего в колонку добавляли реагент, выбранный для обезвреживания. Затем через загрязненный образец из дозирующего устройства пропускалась дистиллированная вода, поступающая через нижнюю часть колонки в фильтрующее устройство. Фракции воды, прошедшей через загрязненный образец, отбирали для анализа. Таким образом, стенд моделировал воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхность почвы, что позволяло определять скорость прохождения воды через загрязненный образец. Все эксперименты осуществляли при комнатной

температуре. Далее фильтрат анализировали на содержание загрязняющих веществ и рассчитывали параметры подвижности загрязняющего вещества в почве [3]. Определение содержания мышьяка и тяжелых металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA7000 (Япония) по стандартным методикам. При разработке способа санации загрязненной почвы отходами нефтедобычи определение значений pH и содержания хлоридов проводили по методикам [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор способа санации почвы, загрязненной арсенитом натрия, и практическое проведение санации путем обработки гидроксидом кальция

Использование гидроксида кальция для санации загрязненных арсенитом натрия почв было выбрано в связи с возможностью образования в ходе реакции малорастворимого продукта – арсенита кальция. Предполагалось, что подвижность мышьяка после обработки почвы гидроксидом кальция должна существенно снизиться, что позволит локализовать его в месте загрязнения [7]. Загрязнение проводили при двух концентрациях $NaAsO_2$ – на уровне 10 ПДК (техническая авария, технологический сбой) и 100 ПДК (чрезвычайная ситуация) по As ($ПДК_{As}$ = 2,0 мг/кг сухого вещества почвы). Образцы почвы, загрязненной арсенитом натрия, помещали в лабораторный стенд. Обработка загрязненной почвы гидроксидом кальция проводилась из расчета 3 кг/м^2. Скорость подачи воды в колонки составляла $\omega = 2{,}5–2{,}8 \cdot 10^{-2}$ мл/с. В эксперименте использовалась дерново-карбонатная почва, характерная для региона Удмуртии.

В ходе экспериментов было установлено, что при внесении гашеной извести подвижность арсенита натрия в загрязненном слое почвы существенно снижалась. При этом фильтраты показывали значения pH, характерные для щелочной среды. На рисунках 1, 2 сравниваются данные значений периода полувыведения арсенита натрия из образца почвы, обработанной гидроксидом кальция, а также полученные ранее результаты для почв, загрязненных арсенитом натрия, но не обработанных гидроксидом кальция. Количество атмосферных осадков в виде дождя определяли на основании средних данных метеонаблюдений для г. Ижевска [8].

Из рисунков 1 и 2 видно, что внесение гидроксида кальция в почву, загрязненную арсенитом натрия, увеличивает период полувыведения загрязняющего вещества из поверхностного слоя почвы под воздействием атмосферных осадков примерно в 2–4 раза. Таким образом, гидроксид кальция может быть рекомендован для использования при санации территорий, загрязненных мышьяком. В этом случае мышьяк локализуется в месте попадания в почву и снижается возможность его миграции в грунтовые воды [9].

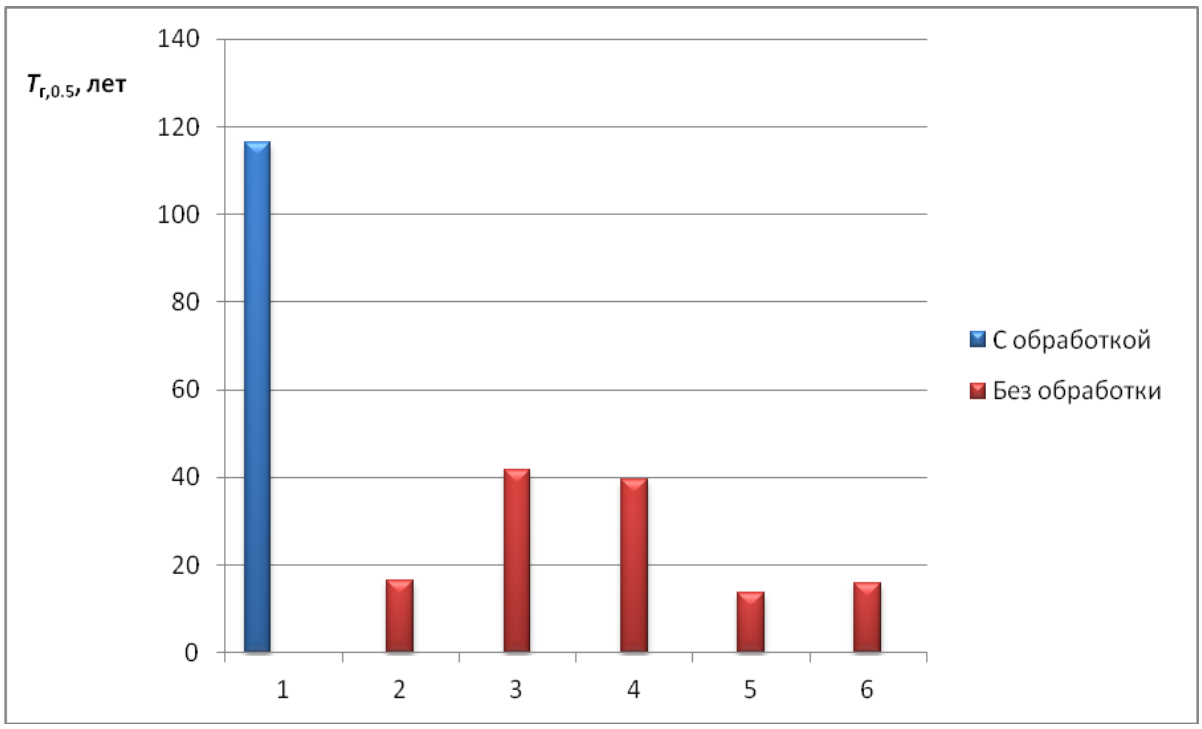

Рис. 1. Период полувыведения арсенита натрия при загрязнении на уровне 10 ПДК по мышьяку из различных типов почвы после обработки гидроксидом кальция (1) и без нее (2–6): 1, 2 – дерново-карбонатная; 3 – темно-серая лесная; 4 – дерново-подзолистая; 5 – торф; 6 – речной песок.

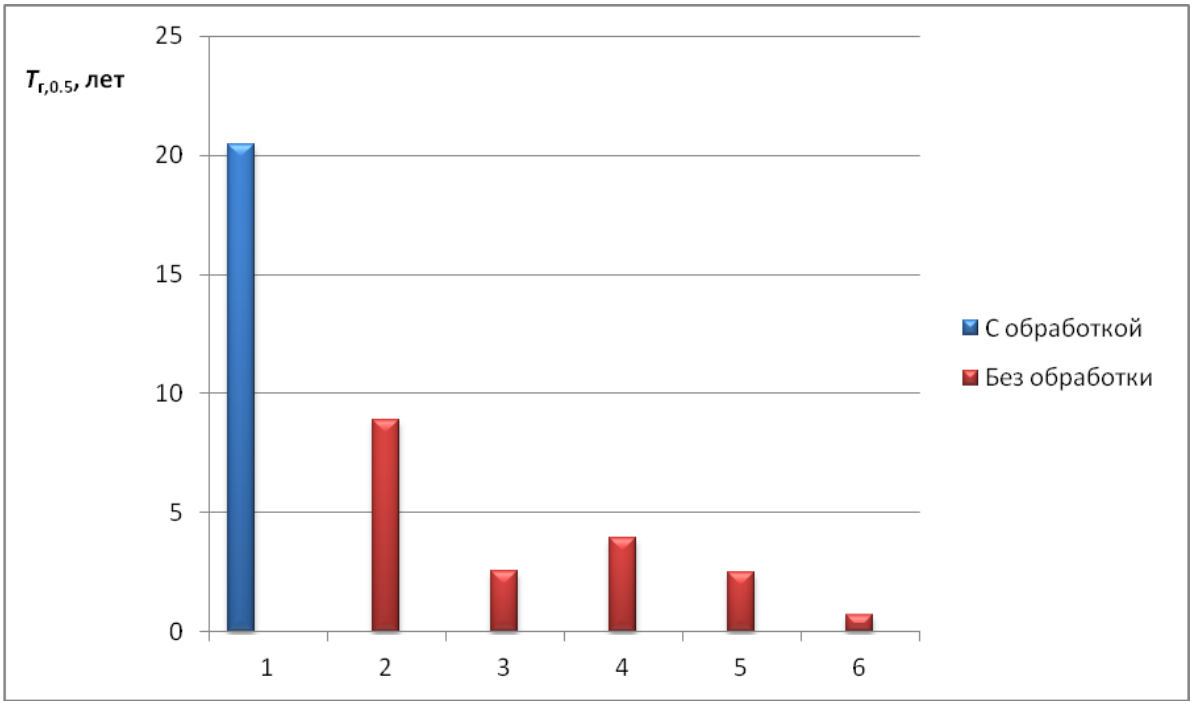

Рис. 2. Период полувыведения арсенита натрия при загрязнении на уровне 100 ПДК по мышьяку из различных типов почвы после обработки гидроксидом кальция (1) и без нее (2-6): 1, 2 – дерново-карбонатная; 3 – темно-серая лесная; 4 – дерново-подзолистая; 5 – торф; 6 – речной песок.

Выбор способа санации почвы, загрязненной в результате разлива химических отходов нефтедобычи, и его практическая реализация

В Алнашском районе Удмуртской Республики летом 2018 г. на землях сельскохозяйственного назначения неизвестными был произведен разлив высококонцентрированных промышленных отходов, ориентировочное количество которых было оценено в 20 т. По словам очевидцев, разлив химических отходов был осуществлен из специального автотранспорта с прицепом. Общая площадь загрязнения составила приблизительно 250 м^2. На рисунке 3 слева приведен вид загрязненной территории до начала работ по нейтрализации (август 2018 г.).

Рис. 3. Слева: загрязненной территории после разлива химических отходов (август 2018 г.); Справа: вид той же территории после работ по обезвреживанию разлива химических отходов (август 2019 г.).

С целью разработки способа санации загрязненной территории были отобраны пробы загрязненного грунта и изучены с использованием лабораторного стенда. Изначально природа происхождения отходов была неясна. Имелся сильный, резкий запах химических веществ и поврежденная почва (рис. 3). Анализ водной вытяжки из проб загрязненного грунта показал высокую кислотность отходов (pH водной вытяжки из почвы < 1). Также проводился анализ других поллютантов. Было проверено наличие в пробах нитратов, сульфатов, хлоридов [9], а также тяжелых металлов. Было установлено, что содержание нитратов незначительно превосходит фоновые значения, содержание сульфатов и тяжелых металлов оказалось ниже значений фона, содержание хлоридов значительно превышало нормативные значения и составляло примерно 100–200 ПДК для различных проб загрязненной почвы [9]. Таким образом, был сделан вывод, что жидкие отходы содержали высокие концентрации хлороводородной кислоты. Такие отходы могли образоваться на

предприятиях нефтедобычи, где хлороводородная кислота используется при гидроразрыве пластов [4].

На основании этого заключения, на стенде были проведены эксперименты по моделированию способов санации. В различные колонки помещались образцы загрязненного грунта и вводился нейтрализующий реагент в разном количестве. После этого в верхнюю часть колонок подавалась дистиллированная вода, моделирующая воздействие атмосферных осадков в виде дождя. В качестве нейтрализующего реагента была использована 20%-ная суспензия гидроксида кальция. Суспензия помещалась в верхнюю часть колонки и перемешивалась с загрязненной почвой.

В одну из колонок поместили образец грунта без предварительной обработки, а в другие образцы грунта внесли гидроксид кальция в виде 20%-ной суспензии в количестве 2 и 3 кг $Ca(OH)_2/м^2$. Результаты исследования на стенде приведены на рисунке 4, из которого видно, что внесение извести существенно снизило кислотность фильтратов, выделяемых из грунта: при внесении реагента в дозировке 2 $кг/м^2$ значение pH в фильтрате возросло на единицу, что свидетельствует о том, что концентрация ионов водорода в фильтрате снизилась примерно в 10 раз; при внесении в дозировке 3 $мг/м^2$ значение pH в фильтрате возросло почти на 2 единицы, концентрация ионов водорода в этом случае снизилась примерно в 100 раз. Однако фильтраты, по-прежнему, содержали кислоту в значительном количестве: pH = 1,5–2. Поэтому был сделан вывод, что для полной и эффективной нейтрализации кислоты дозировка внесения должна быть более 3 кг $Ca(OH)_2/м^2$.

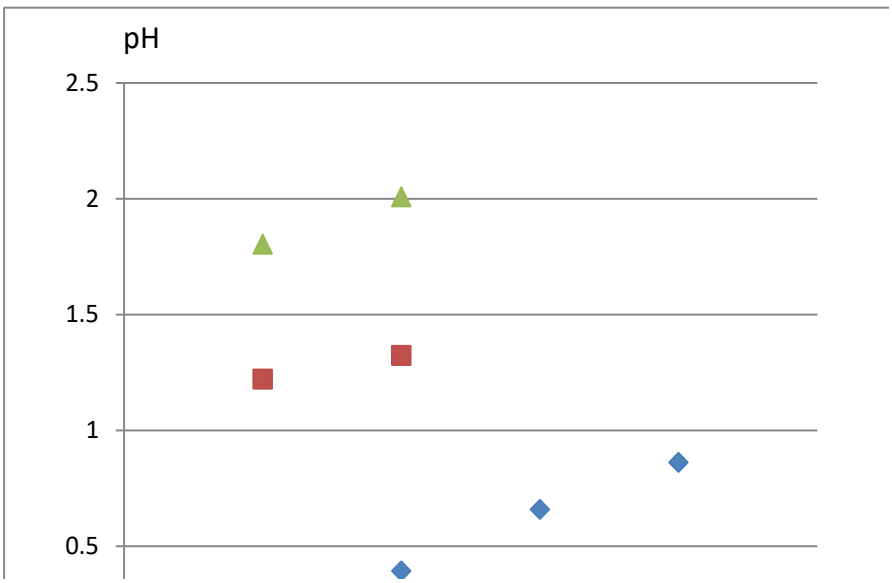

Рис. 4. Зависимость значений pH фильтратов от объема пропущенной воды через загрязненный слой почвы, обработанной гидроксидом кальция, и без обработки.

При исследовании на стенде было также установлено, что внесение гидроксида кальция существенно снижает скорость фильтрации воды через загрязненный образец почвы (рис. 5). Это может быть связано с тем, что в процессе нейтрализации происходит образование гидроксида железа: ионы

железа выделились из почвы и окислились. В результате этого поры между частицами почвы, по-видимому, забиваются осадком гидроксида железа и скорость фильтрации падает. Из этого следует, что для эффективной нейтрализации необходимо периодическое рыхление почвы для облегчения доступа атмосферных осадков к загрязненной почве и нейтрализации кислоты. Содержание хлорид-иона в фильтратах от объема пропущенной воды через загрязненный почвенный слой показано на рисунке 6. Из рисунка видно, что хлорид-ион не будет удерживаться загрязненной почвой и будет мигрировать в грунтовые воды.

Проведенные исследования показали, что при внесении в загрязненный грунт суспензии гидроксида кальция в количестве не менее 4 кг $Ca(OH)_2/м^2$ под воздействием атмосферных осадков достаточно быстро произойдет нейтрализация загрязненной почвы. При этом будет наблюдаться ухудшение фильтрации атмосферных осадков через слой почвы, что потребует дополнительного механического рыхления для улучшения доступа влаги к загрязненной почве. Хлорид-ион при этом будет мигрировать в грунтовые воды.

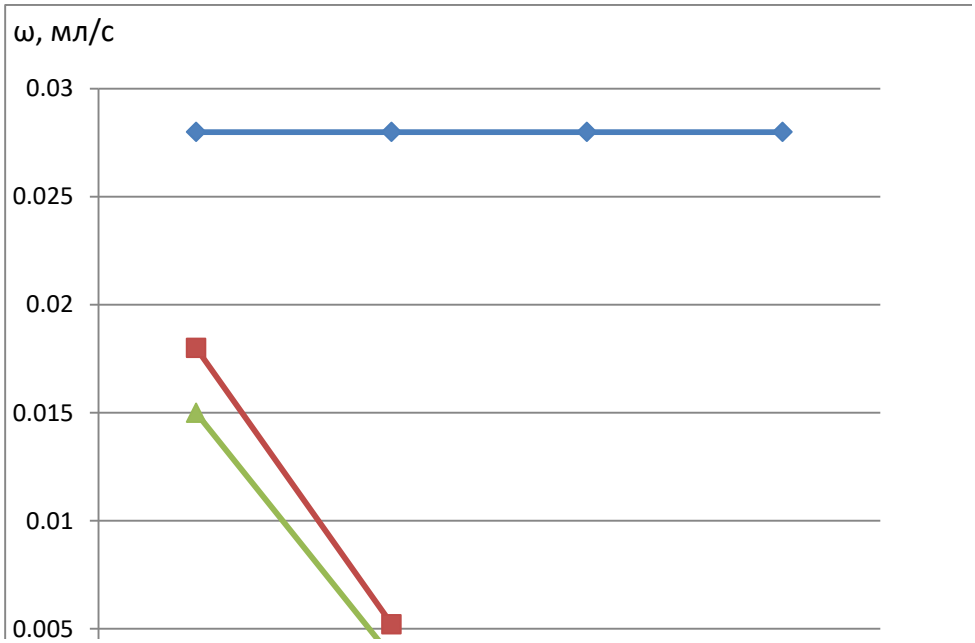

Рис. 5. Зависимости скорости фильтрации воды через загрязненный слой почвы при разных концентрациях гидроксида кальция, примененного для обработки загрязнения.

На основании полученных результатов был разработан план ликвидации последствий разлива отходов, который включал следующие этапы [10]:

1. Прокладка дренажных канав в нижней части участка для сбора поверхностного стока с загрязненного участка и защиты прилегающих территорий;
2. Нейтрализация кислотности почвы с использованием суспензии гидроксида кальция;
3. Рыхление загрязненного участка;
4. Мониторинг состояния загрязненного участка.

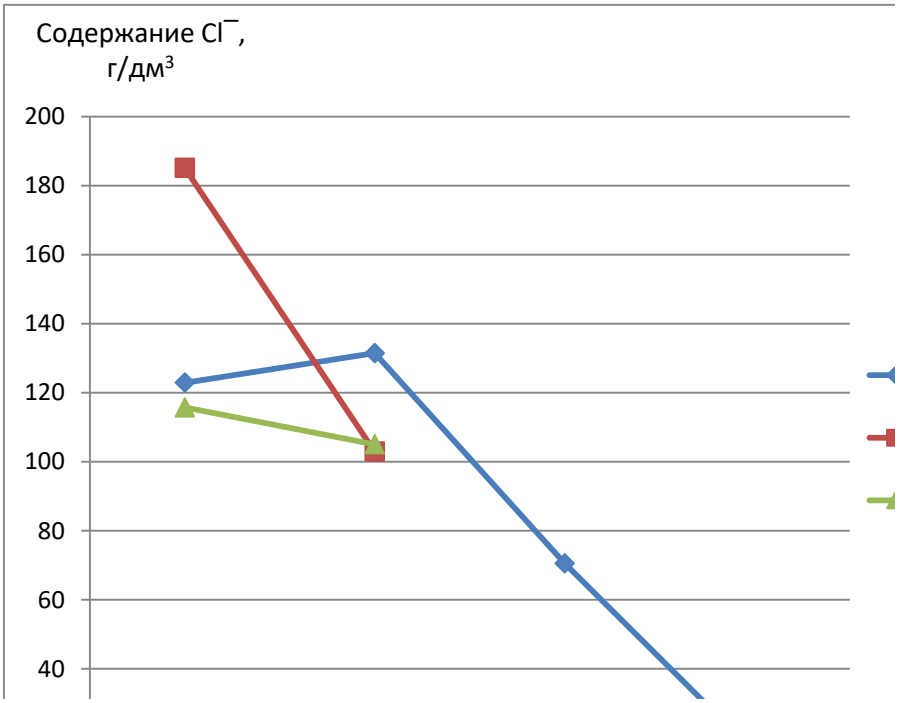

Рис. 6. Зависимость содержания хлорид-иона в фильтратах в зависимости от объема воды, пропущенной через загрязненный слой почвы.

Основные мероприятия разработанного плана были проведены в кратчайшие сроки уже в сентябре 2018 г., включая нейтрализацию кислотности почвы и ее рыхление на загрязненном участке (сентябрь, октябрь 2018 г.).

Проведение мониторинга осуществляется в течение года 3 раза. Первый отбор проб почвы при мониторинге был произведен в октябре 2018 г., через месяц после проведения работ по ликвидации последствий загрязнения; второй – в мае 2019 г. после таяния снега; третий – будет проведен осенью 2019 г. Анализ результатов мониторинга показал высокую эффективность проведенных мероприятий по ликвидации последствий разлива химических отходов. Уже через месяц количество нейтрализованной кислоты составило 95,91–99,99% для различных участков загрязнения, а в мае 2019 г. – 99,67–100,0%. Содержание хлоридов через месяц после проведения работ колебалось в диапазоне от 16,5 до 83 ПДК. В мае содержание хлоридов для различных проб снизилось до уровня 0,5–8,3 ПДК. [10-12]. На рисунке 3 справа приведен вид этой территории после обезвреживания отходов. Снимки сделаны в августе 2019 г., через год после чрезвычайной ситуации. Состояние участков можно считать удовлетворительным. Угнетения роста растений не произошло. Имеются незначительные нарушения почвенного покрова. Загрязненная территория после проведенных работ была возвращена в хозяйственный оборот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение, что разработанный нами метод предварительного изучения в лабораторных условиях на стендовой установке особенностей поведения загрязняющих веществ в поверхностном слое химически загрязненной почвы [2] как физической модели взаимодействия атмосферных осадков в виде дождя

с загрязняющими веществами может успешно использоваться для разработки способов санации загрязненных территорий и их практического осуществления в полевых условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций. Проведенные с помощью этого метода исследования, а затем практические мероприятия позволили в короткий срок ликвидировать последствия разлива химических отходов на землях сельскохозяйственного назначения.

Материалы статьи докладывались на IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018), 17-18 октября 2018 г., Москва.

Список литературы:

1. *Сорокин Н.Д., Королева Е.Б., Лосева Е.В., Осинцева Н.В.* Пособие по вопросам изучения загрязненных земель и их санации. СПб., 2012. 119 с.
2. Патент 2590554 РФ, 2016.
3. *Петров В.Г., Шумилова М.А.* Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 176 с.
4. http://neftvnb.ru›text/calculation/sko_01.pdf (дата обращения 20.06.2019).
5. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH, и плотного остатка водной вытяжки. М.: Стандартинформ, 2011.
6. ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М.: Изд. стандартов, 1985.
7. *Петров В.Г., Шумилова М.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20. № 2. С. 297.
8. О состоянии окружающей природной среды Удмуртской Республики в 2015 г. Государственный доклад. Ижевск: ИжГТУ, 2016. 261 с.
9. *Петров В.Г., Шумилова М.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 1. С. 18.
10. Разработка способов обезвреживания разлива промышленных отходов у д. Кузили Алнашского района УР. Проведение научного сопровождения работ и отбор проб грунта после внесения реагентов. Отчет по НИР (заключительный). Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2018. 27 с.
11. Обезвреживание разлива промышленных отходов у д. Кузили Алнашского района УР. Порядок выполнения работ. Отчет. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2018. 25 с.
12. Проведение мониторинга состояния загрязненной почвы после проведения работ по ликвидации загрязнения. Справка. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2019. 14 с.

References:

1. *Sorokin N.D., Koroleva E.B., Loseva E.V., Osintseva N.V.* Manual on studying contaminated land and their rehabilitation. SPb.: 2012. 119 p. [in Russian].
2. Pat. 2590554, Russian Federation, 2016.
3. *Petrov V.G., Shumilova M.A.* Behavior of sodium arsenite in soils of the Udmurt Republic. Izhevsk: Institute of mechanics, Ural branch of RAS, 2016. 176 p. [in Russian].
4. http://neftvnb.ru›text/calculation/sko_01.pdf (accessed 20.06.2019).
5. GOST [State Standard] 26423-85. Soils. Methods for determining specific electrical conductivity, pH, and dense residue of aqueous extract. M.: Standartinform, 2011 [in Russian].
6. GOST [State Standard] 26425-85. Soils. Methods for determination of chloride ion in aqueous extract. M.: Izd. standartov, 1985 [in Russian].
7. *Petrov V.G., Shumilova M.A.* // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical physics and mesoscopy]. 2018. V. 20. No. 2. P. 297 [in Russian].

8. On the state of the environment of the Udmurt Republic in 2015. State Report. Izhevsk: ISTU, 2016. 261 p. [in Russian].
9. *Petrov V.G., Shumilova M.A.* // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical physics and mesoscopy]. 2019. V. 21. No. 1. P. 18 [in Russian].
10. Development of methods of neutralization of a spill of industrial waste at the village of Cozily of Alnashskiy district of the Udmurt Republic. Carrying out scientific maintenance and soil sampling after introduction of reagents. Research report (final). Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, Izhevsk. 2018. 27 p. [in Russian].
11. Neutralization of a spill of industrial waste at the village of Cozily of Alnashskiy district of the Udmurt Republic. Operating procedures. Research report. Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, 2018. 25 p. [in Russian].
12. Monitoring of the state of contaminated soil after performing operational procedures on pollution elimination. Updated information. Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, 2019. 14 p. [in Russian].