

УДК 504.062.4

**ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРИГОДНОСТИ МЕТОДА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НА ЗАСОЛЕННЫХ
ПОЧВАХ АРИДНОЙ ЗОНЫ**

**ASSESSMENT OF POTENTIAL SUITABILITY
OF THE ELECTROCHEMICAL CLEANING METHOD
ON THE ARID ZONE SALTED SOILS**

В.В. Пряничникова, А.В. Воробьев, Г.У. Кузяшева

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация**

Valeria V. Pryanichnikova, Aleksey V. Vorobyov, Guzel U. Kuzyasheva

**Ufa State Petroleum Technological University,
Branch, Sterlitamak, Russian Federation**

e-mail: mr.best-lex@yandex.ru

Аннотация. Метод электрохимической очистки почвы является применимым для решения широкого круга экологических задач. Он пригоден как для удаления тяжелых металлов, так и органических загрязнителей, также является эффективным при обессоливании почв. Авторами представлен анализ возможности применения метода электрохимической очистки засоленной почвы, отобранной в г. Атырау (Республика Казахстан). Засоленная почва является распространенным компонентом аридных ландшафтов.

Засоление исследуемых почв региона обусловлено преобладанием хлоридов, поэтому основными параметрами, определяющими потенциальную интенсивность протекания электрохимических реакций в почве, являются электропроводность и количество хлорид-ионов. Процесс

электрообработки неизбежно сопровождается окислением органического вещества почвы, поэтому для прогнозирования и профилактики снижения плодородия после пропускания электрического тока анализировалось процентное содержание общего органического вещества. Оценивалось качество органического вещества почвы, ее водопроницаемость, содержание хлорид-ионов, кислотность и общая минерализация. На основании анализа результатов проведенных экспериментов можно сделать вывод о пригодности метода электрохимической очистки на засоленных почвах аридной зоны с учетом определенных рекомендаций.

Abstract. The method of soil electrochemical cleaning is applicable for solving environmental problems wide range. It is suitable both for the removal of heavy metals and organic pollutants, and is also effective in desalting soils. The authors presented an analysis of using the method of saline soil electrochemical cleaning, selected in Atyrau (Republic of Kazakhstan). Saline soil is a common component of arid landscapes.

The salinization of the studied soils in the region is due to the predominance of chlorides; therefore, the main parameters that determine the potential intensity of electrochemical reactions in the soil are the electrical conductivity and the amount of chloride ions. The electric process is inevitably accompanied by oxidation of the soil organic matter, therefore, to predict and prevent fertility decline after passing an electric current, the percentage of total organic matter was analyzed. The quality of the soil organic matter, its water permeability, the content of chloride ions, acidity and general mineralization were evaluated. Based on the experiments results, it can be concluded that the method of electrochemical treatment in arid zone saline soils is suitable, taking into account certain recommendations.

Ключевые слова: почва; состав; органическое вещество; хлориды; электрохимическая очистка; аридная зона; обессоливание почвы

Key words: soil; structure; organic matter; chlorides; electrochemical cleaning; arid zone; desalination of the soil

Метод электрохимической очистки почвы является применимым для решения широкого круга экологических задач. Он пригоден как для удаления тяжелых металлов, так и органических загрязнителей, также является эффективным при обессоливании почв [1].

В данной работе проведен анализ возможности использования электрообработки на почвах аридной зоны Республики Казахстан, характеризующихся высоким содержанием минеральных солей. Почва отбиралась в окрестностях г. Атырау, расположенного в одном из нефтедобывающих регионов.

Засоленная почва является распространенным компонентом аридных ландшафтов [2]. Аридные области отличаются сухим климатом с отчетливым преобладанием испарения над количеством выпадающих осадков. Для таких территорий свойственно отсутствие лесного покрова, а часто и слабое развитие травянистой растительности, непромывной режим, гидрокарбонатно-кальциевый состав и слабощелочная реакция почвенно-грунтовых вод [3]. Почвы бедны азотом и подвижными элементами, особенно фосфором. Отношение C : N составляет 7,3–8,4 [4].

Засоление исследуемых почв региона обусловлено преобладанием хлоридов, поэтому основными параметрами, определяющими потенциальную интенсивность протекания электрохимических реакций в почве, являются электропроводность и количество хлорид-ионов. Процесс электрообработки неизбежно сопровождается окислением органического вещества почвы, поэтому для прогнозирования и профилактики снижения плодородия после пропускания электрического тока анализировалось процентное содержание общего органического вещества (представленного преимущественно в виде гумуса и гуминовых кислот).

Электрокинетические процессы, такие как электрофорез и электроосмос, во многом зависят от способности почвы пропускать жидкую фазу, в связи с этим изучалась также водопроницаемость грунта. Электропроводность и кислотность водной вытяжки почвы определялась

при помощи рН-метра АНИОН 4100 по ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки» [5].

Первоначально вычислялась константа кондуктометрической ячейки, для чего датчик кондуктометра погружался в раствор хлористого калия концентрации 0,01 моль/дм, приготовленный из стандарт-титра, определена электрическая проводимость:

$$C = \frac{1,411}{1,412 \cdot 1,044} = 0,957 \text{ См}^{-1}.$$

Далее проводилось непосредственно определение электрической проводимости. Удельную электрическую проводимость анализируемой вытяжки, вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot C \cdot k, \quad (1)$$

где a – измеренная электрическая проводимость вытяжки, мСм;

C – константа кондуктометрической ячейки (датчика), см⁻¹.

$X = 4,909$ мСм/см.

Электропроводность анализируемой водной вытяжки составила 4,909 мСм/см при 23 °С, что соответствует засоленным почвам.

Для измерения рН водной вытяжки проводили настройку рН-метра по трем буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывались не ранее, чем через 1,5 мин после погружения электродов в измеряемую среду, после прекращения дрейфа измерительного прибора.

Измерения показали, что кислотность почвы в нашем случае составляет 7,5 (слабокислая).

Метод определения хлоридов основывался на титровании ионов хлора азотнокислой ртутью (II), в процессе которого образуется трудно диссоциируемое соединение HgCl_2 .

Водная вытяжка готовилась в соответствии с ГОСТ 26423-85 [5]: пробы почвы массой 30 г помещали в конические колбы, куда доливали по 150 см³ дистиллированной воды. Почву с водой перемешивали в течение 3 мин на взбалтывателе и оставляли на 5 мин для отстаивания.

В пробы вытяжки доливали по 10 капель раствора смешанного индикатора и по 0,5 мл 0,05 н. раствора азотной кислоты для установления рН 3,0–3,5. Затем пробы титровали 0,02 н. раствором азотнокислой ртути до перехода вишнево-розовой окраски в сиренево-фиолетовую.

Массовую концентрацию ионов хлора в водной вытяжке (X , г/дм³) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,01772 \cdot 1000}{100}, \quad (2)$$

где V – объем раствора нитрата ртути (II) молярной концентрации 0,05 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

K поправочный коэффициент раствора нитрата ртути (II) молярной концентрацией 0,05 моль/дм³;

0,001772 – масса ионов хлора, эквивалентная 1 см³ раствора нитрата ртути (II) молярной концентрации 0,05 моль/дм³, г;

100 – объем пробы воды, взятой на анализ, см³;

1000 – коэффициент пересчета см³ в дм³.

Тогда массовая концентрация хлоридов в вытяжке составляет $X = 14003$ мг/л.

Содержание хлорид-ионов в анализируемой почве рассчитано по формуле:

$$X_{\text{п}} = \frac{H \cdot a \cdot 100}{C}, \quad (3)$$

где a – объем раствора Hg(NO₃)₂, израсходованный на титрование, мл;

H – нормальность раствора Hg(NO₃)₂, мг-экв/мл;

C – навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г), г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Тогда, подставляя значения в (3), получим

$$X_{\text{п}} = 11208,75 \text{ мг} \cdot \frac{\text{ЭКВ}}{100} \text{ г почвы.}$$

Содержание хлоридов в почве является высоким, почву можно отнести к солончакам.

Ключевой характеристикой почвы, определяющей ее плодородие и возможность использования для выращивания растений, является количество органического вещества. Органическое вещество присутствует в составе гумуса, включающего гумин, гуминовые кислоты и фульвокислоты. Определение содержания органического вещества проводилось в соответствии с ГОСТ 26213-91 «Почвы. Методы определения органического вещества» [6].

Метод основан на окислении органического вещества раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте и последующем определении трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию органического вещества, на фотоэлектроколориметре.

Первоначально готовилась проба анализируемой почвы. Для этого из размолотой почвы или породы отбиралась представительная проба массой 4 г для тонкого измельчения. Перед измельчением из пробы удалялись пинцетом видимые невооруженным глазом неразложившиеся корни и растительные остатки. Затем проба полностью измельчалась и была пропущена через плетеное сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Массу пробы почвы для анализа определяли, исходя из предполагаемого содержания органического вещества, в нашем случае она составила 200 мг.

Пробы почвы взвешивали с погрешностью не более 1 мг и помещали в пробирки, установленные в штативы. К пробам доливали по 10 см³ хромовой смеси. В каждую пробирку помещали стеклянную палочку и тщательно перемешивали пробу с хромовой смесью. Затем штативы с пробирками опускали в кипящую водяную баню. Уровень воды в бане должен быть на 2–3 см выше уровня хромовой смеси в пробирках.

Продолжительность нагревания суспензий – 1 ч с момента закипания воды в бане после погружения в нее пробирок. Содержимое пробирок перемешивали через каждые 20 мин. По истечении 1 ч штативы с пробирками помещались в водяную баню с холодной водой. После охлаждения в пробирки приливали по 40 см³ воды. Затем тщательно перемешивали суспензии барботацией воздуха и оставляли для оседания твердых частиц и полного осветления надосадочной части раствора.

Параллельно готовились растворы сравнения на основе хромовой смеси для последующего фотометрирования проб.

Фотометрирование растворов проводилось в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1–2 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 590 нм.

Массу органического вещества в анализируемой пробе определяли по градуировочному графику. Оптическая плотность анализируемого раствора $D = 0,1375$. В соответствии с построенным графиком массовая доля органического вещества в почве равна 4,2 мг.

Далее вычисляли массовую долю органического вещества X :

$$X = \frac{m \cdot K}{m_1} \cdot 100\%, \quad (4)$$

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

K – коэффициент поправки концентрации восстановителя;

m_1 – масса пробы почвы, равная 200 мг.

Содержание органического вещества в почве $X = 1,984 \%$.

Таким образом, в анализируемой почве пониженное содержание органического вещества, что бывает свойственно степным и полупустынным почвам засушливых регионов.

Для определения водопроницаемости почвы в стеклянный цилиндр с фильтром насыпали предварительно взвешенную чистую воздушно-сухую почву слоем 10 см. На поверхность почвы тонкой струей из мерных

цилиндров наливают воду так, чтобы ее уровень был на 1 см выше уровня почвы, который необходимо поддерживать в течение 1 ч. Воду, просочившуюся через почву, собирают в мерные стаканы и по ее количеству оценивают водопроницаемость.

В ходе эксперимента в течение требуемого времени через анализируемую почву вода не просочилась. Это свидетельствует о крайне низкой (неудовлетворительной) водопроницаемости, что объясняется высокой дисперсностью почвенных частиц, которые обуславливают высокие изолирующие свойства, схожие с глинами и неблагоприятные для растительности.

Проведенные эксперименты по определению состава и свойств засоленной почвы аридной зоны позволили дать предварительную оценку возможности применения электрохимической очистки. Высокая минерализация и электропроводность свидетельствуют о достаточно высокой потенциальной эффективности протекания электрофизических и электрохимических процессов.

Крайне низкая водопроницаемость может несколько замедлить процесс, однако известно, что электрохимическая очистка возможна и на высокодисперсных грунтах [7], при необходимости можно организовать дополнительный дренаж грунта с введением дополнительной воды в скважины.

Достаточно малое содержание органического вещества требует более тщательного подбора режима подачи электрического тока при обработке, а именно использование малых токов [8] для того, чтобы предотвратить еще большее снижение плодородия.

Выводы

На основании анализа результатов проведенных экспериментов можно сделать вывод *о пригодности метода электрохимической очистки на засоленных почв аридной зоны с учетом следующих рекомендаций:*

– поскольку низкая водопроницаемость замедляет процесс, при необходимости на высокодисперсных грунтах можно организовать дополнительный дренаж грунта с введением дополнительной воды в скважины;

– достаточно малое содержание органического вещества требует более тщательного подбора режима подачи электрического тока – необходимо использование малых токов.

Список используемых источников

1. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Электрохимическая очистка нефтезагрязненных грунтов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 47-51.

2. Исанова Г.Т., Абудувайли Ц., Мамутов Ж.У., Кадыбаев А.А., Сапаров Г.А., Базарбаева Т.А. Засоленные почвы и определение провинции соленакопления на территории Казахстана // Аридные экосистемы. 2017. Т. 23. № 4 (73). С. 35-43.

3. Домаренко В.А. Рациональная методика поисков и геолого-экономической оценки месторождений руд редких и радиоактивных элементов. Томск: ТПУ, 2012. 167 с.

4. Кобегенова Х.Н. Шакенова Т.К. Деградация свойств почвы в результате воздействия природных и антропогенных факторов на территории Республики Казахстан // Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема. 2017. № 3. С. 32-38.

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

6. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Стандартиформ, 1992. 8 с.

7. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 124-129.

8. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Расчет электрических параметров при электрохимической очистке нефтезагрязненных грунтов // Фундаментальные исследования. 2018. № 12-2. С. 208-212.

References

1. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Elektrokhimicheskaya ochildka neftezagryaznennykh gruntov [Electrochemical Cleaning of Oil-Contaminated Soil]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2016, Vol. 47, No. 7, pp. 47-51. [in Russian].

2. Isanova G.T., Abuduvaili Ts., Mamutov Zh.U., Kadybaev A.A., Saparov G.A., Bazarbaeva T.A. Zasolennye pochvy i opredelenie provintsii solenakopleniya na territorii Kazakhstana [Saline Soils and Identification of Salt Accumulation Provinces in Kazakhstan]. *Aridnye ekosistemy – Arid Ecosystems*, 2017, Vol. 23, No. 4 (73), pp. 35-43. [in Russian].

3. Domarenko V.A. *Ratsional'naya metodika poiskov i geologo-ekonomicheskoi otsenki mestorozhdenii rud redkikh i radioaktivnykh elementov* [A Rational Methodology for Prospecting and Geological and Economic Evaluation of Ore Deposits of Rare and Radioactive Elements]. Tomsk, TPU Publ., 2012. 167 p. [in Russian].

4. Kobegenova Kh.N. Shakenova T.K. Degradatsiya svoistv pochvy v rezul'tate vozdeistviya prirodnykh i antropogennykh faktorov na territorii Respubliki Kazakhstan [Degradation of Soil Properties as a Result of the Effects of Natural and Anthropogenic Factors on the Territory of the Republic of Kazakhstan]. *Vestnik Priamurskogo gosudarstvennogo universiteta im. Sholom-Aleikhema – Bulletin of Priamursky state University named after Sholom-Aleichem*, 2017, No. 3, pp. 32-38. [in Russian].

5. GOST 26423-85. *Pochvy. Metody opredeleniya udel'noi elektricheskoi provodimosti, pH i plotnogo ostatka vodnoi vytyazhki* [State Standard 26423-85. Soils. Methods for Determination of Specific Electric Conductivity, pH and Solid Residue of Water Extract]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 8 p. [in Russian].

6. GOST 26213-91. *Pochvy. Metody opredeleniya organicheskogo veshchestva* [State Standard 26213-91. Soils. Methods for Determination of Organic Matter]. Moscow, Standartinform Publ., 1992. 8 p. [in Russian].

7. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Osobennosti elektrokhimicheskoi ochildki razlichnykh tipov pochv ot nefteproduktov [The Features of the Electrochemical Cleaning of Different Types of Oil-Contaminated Soil]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2018, Vol. 53, No. 3, pp. 124-129. [in Russian].

8. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Raschet elektricheskikh parametrov pri elektrokhimicheskoi ochildke neftezagryaznennykh gruntov [The Calculation of Electrical Parameters for Electrochemical Cleaning of Oil Contaminated Soils]. *Fundamental'nye issledovaniya – Fundamental Research*, 2018, No. 12-2, pp. 208-212. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

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

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

e-mail: prvaleria@mail.ru

Воробьев Алексей Владимирович, магистрант кафедры «Общая химическая технология», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Aleksey V. Vorobyov, Undergraduate Student of General Chemical Technology Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: mr.best-lex@yandex.ru

Кузяшева Гузель Ураловна, студент кафедры «Общая химическая технология», филиал, УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация

Guzel U. Kuzyasheva, Student of General Chemical Technology Department, Branch, USPTU, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: <mailto:g.uralovna.k@gmail.com>