

Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында, А.Э. Шен

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ПАВ НА ЭЛЕКТРОУДАЛЕНИЕ ОРТОХЛОРТОЛУОЛА ИЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОЧВ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины  
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, E-mail: lysenko\_ll@yahoo.com*

*Исследованы закономерности электроосмотического течения и распределения остаточного ортохлортолуола в зависимости от типа ПАВ, солюбилизирующего гидрофобное органическое загрязнение, при проведении электрокинетической детоксикации тонкодисперсной глинистой почвы. Показано, что наибольшая эффективность очистки достигается в случае введения неионогенных ПАВ ароматического строения при условии обеспечения максимально возможного значения электрокинетического потенциала частиц почвы за счет регулирования рН порового раствора.*

**Ключевые слова:** гидрофобные органические соединения, поверхностно-активные вещества, электрокинетическая очистка, электроосмос

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение почвы различными токсичными веществами, приобретая все более масштабный характер, в настоящее время становится одной из основных экологических проблем в мире. В частности, широкое распространение в почве получили гидрофобные органические соединения, что связано с большими объемами производства и применения, неправильной утилизацией, аварийными разливами и утечками нефтяных углеводородов, органических растворителей, полиароматических углеводородов, пестицидов и др. Для удаления данного вида загрязнений в последние годы интенсивно разрабатывали такие методы как промывка почвы специальными реагентами [1–3], фито- и биоремедиация [4, 5], паровая экстракция [6], термическая десорбция [7], электрокинетическая очистка [8, 9] и др.

Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, фито- и микробиологическая ремедиация являются наиболее эффективными с экологической точки зрения, поскольку позволяют или разложить токсичное соединение (процесс минерализации), или трансформировать его в другое нетоксичное органическое вещество. При этом процесс обезвреживания занимает значительный промежуток времени и не может быть использован в экстренных ситуациях,

сопровождающихся попаданием в почву больших количеств токсикантов. Промывка почвы специальными реагентами и паровая экстракция обеспечивают достаточно быстрое удаление даже высоких концентраций загрязняющих веществ, но неприменимы в случае очистки почв, обладающих высоким гидро- и аэродинамическим сопротивлением. Термическая десорбция при высокой эффективности очистки относится к достаточно энергоемким, и, соответственно, затратным способам.

В данной работе рассмотрен метод электрокинетической очистки, который позволяет удалять гидрофобные органические соединения из тонкодисперсных глинистых почв при их высоком содержании и является менее энергоемким по сравнению с термической десорбцией.

### СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Несмотря на ряд преимуществ, характерных для электрокинетического удаления гидрофобных органических веществ, для успешной реализации данного метода необходимо обеспечить выполнение как минимум двух условий.

Во-первых, должен быть установлен такой профиль рН порового раствора обрабатываемой почвы, при котором

электрокинетический потенциал ее частиц, а значит и скорость электроосмоса, являющегося основным видом транспорта при удалении незаряженных соединений, были бы максимально возможными. Основы электрокинетической обработки, влияние рН порового раствора на скорость электроосмотического потока и, соответственно, эффективность очистки, а также существующие способы регулирования рН изложены в [10–16]. Для большинства глинистых почв электрокинетический потенциал возрастает при увеличении рН, следовательно, для обеспечения высоких скоростей электроосмотического потока необходимо, чтобы рН порового раствора находился в щелочной области. В настоящей работе для создания и поддержания оптимальных значений рН использован метод гидродинамического регулирования, теоретический анализ и результаты экспериментальной проверки которого представлены в [17, 18].

Во-вторых, для эффективного удаления гидрофобных органических соединений их необходимо перевести в водорастворимую форму, доступную для переноса электроосмотическим потоком, и поддерживать в мобильном состоянии на протяжении электрокинетической очистки. Существует несколько методов, позволяющих обеспечить подвижность удаляемых загрязнений в поровом растворе: введение в обрабатываемую почву циклодекстринов, способных образовывать подвижные комплексы с органическими веществами, введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и сорбителей [19–26].

Данная работа посвящена исследованию влияния типа ПАВ на удаление ортохлортолуола (ОХТ) – представителя хлорорганических соединений, составляющих одну из основных групп гидрофобных незаряженных органических веществ, подлежащих детоксикации. Этот класс соединений широко используется в промышленности, сельском хозяйстве, а также в бытовой деятельности, что в совокупности с их токсичными свойствами и химической стабильностью позволяет причислить их к приоритетным загрязняющим веществам.

Применение ПАВ для детоксикации почв от гидрофобных загрязнений обусловлено тем, что они представляют собой дифильные соединения, обладающие рядом специфических

свойств, основными из которых являются высокая поверхностная активность и способность к самопроизвольному мицеллообразованию и, как следствие, способность ПАВ к солубилизации – резкому увеличению растворимости других веществ за счет их «внедрения» внутрь мицеллы [27]. При концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ существует в виде мономера и обладает минимальной способностью солубилизовать органические вещества, с ростом концентрации и образованием мицелл наблюдается линейное повышение степени солубилизации [28]. Степень мицеллярной солубилизации зависит от многих факторов, в том числе структуры ПАВ, геометрии мицеллы, гидрофильно/липофильного баланса (ГЛБ), числа агрегации, ионной силы раствора, температуры, размеров и химических свойств солубилизуемого вещества [1].

Несмотря на широкое использование ПАВ для повышения эффективности удаления гидрофобных органических соединений из почвы, при проведении электрокинетической очистки имеются особенности, накладывающие ограничение на использование, нехарактерные для других методов. Это связано с тем, что наличие ПАВ в обрабатываемой почве может изменить поверхностный потенциал ее частиц, а также создать заряд на поверхности удаляемых загрязнений, т.е., помимо влияния на скорость основного транспортного процесса – электроосмоса, присутствие ПАВ может вызвать электрофоретическое перемещение загрязнений.

В связи с этим, использование катионных ПАВ не представляется целесообразным, поскольку, как уже было сказано, частицы глинистых почв заряжены отрицательно, следовательно, электрокинетический потенциал в этом случае будет уменьшаться, вызывая падение скорости электроосмоса. И хотя степень очистки может увеличиться за счет возникновения положительного заряда на поверхности загрязнений и, соответственно, их перемещения в направлении, совпадающем с направлением электроосмотического потока, скорее всего этот фактор не компенсирует ее снижения из-за уменьшения основного вида транспорта. Действительно, неэффективность использования катионных ПАВ продемонстрирована в [29].

Введение анионных ПАВ приводит к повышению электрокинетического потенциала частиц почвы и, соответственно, скорости электроосмоса, что должно интенсифицировать процесс очистки. Однако, если при этом удаляемые загрязнения приобретут отрицательный заряд, то под действием поля начнется их электромиграционное движение по направлению к аноду, понижая при этом эффективность очистки.

И, наконец, неионогенные ПАВ, кроме небольшого экранирования поверхностного заряда частиц почвы, не должны оказывать существенного влияния на электрокинетические свойства системы.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве модельной почвы использовали Глуховецкий каолинит с невысокой полной обменной емкостью (1.3 мг-экв/100 г) и практически нейтральным рН водной вытяжки (рН 6.37) при отсутствии буферности и органических веществ. Выбор обусловлен желанием минимизировать влияние свойств почвы на динамику установления профиля рН (данный вопрос рассмотрен в [18]), а также избежать дополнительного закрепления загрязнения органической составляющей почвы.

Поскольку ортохлортолуол имеет небольшую растворимость в воде (100 мг/дм<sup>3</sup>), для обеспечения его равномерного распределения, каолинит перед введением ОХТ увлажняли диэтиловым эфиром, затем смесь тщательно перемешивали и высушивали при 40 °С до полного удаления эфира. Среднее исходное содержание ортохлортолуола составляло 4.5±0.5 мг/г. Перед экспериментом каолинит увлажняли раствором ПАВ до 39 % влажности, что обеспечивало необходимую пластичность для равномерной загрузки экспериментальной ячейки и достаточную для обработки электропроводность.

Концентрацию ОХТ определяли хроматографическим методом, расчет количества ОХТ, содержащегося в пробе, проводили методом абсолютного градуирования с построением градуировочной зависимости площади хроматографического пика от концентрации стандартного раствора исследуемого вещества. Пробу для определения исходной концентрации отбирали непосредственно перед началом эксперимента,

по окончании электрокинетической очистки выполняли послойное определение остаточного ОХТ. На основе полученных данных построены кривые распределения ортохлортолуола по длине загрузки в направлении от катода к аноду, а также его общего остаточного содержания в зависимости от объема электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую почву и вида ПАВ, использованного для перевода исследуемой гидрофобной примеси в водорастворимое состояние.

Для проведения исследований выбрано четыре ПАВ: один представитель группы анионоактивных ПАВ – додецилсульфат натрия и три вещества из группы неионогенных ПАВ – Тритон X-100, Неонол AF-9-12 и Тергитол 15-S-7.

Додецилсульфат натрия относится к алкилсульфатам с общей формулой ROSO<sub>2</sub>OM. Критическая концентрация мицеллообразования 8.3 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ = 40.0. Додецилсульфат натрия использовали в концентрации 0.01 моль/дм<sup>3</sup>, что составляет 1.2 ККМ.

Тритон X-100 и Неонол AF-9-12 относятся к оксиэтилированным алкилфенолам с общей формулой RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H. Критическая концентрация мицеллообразования 0.22–0.24 и 0.12 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ = 13.5 и 14.1 соответственно. Тритон X-100 использовали в концентрации 0.01 моль/дм<sup>3</sup>, Неонол AF-9-12 – 0.005 моль/дм<sup>3</sup>, что составляет порядка 45 ККМ для обоих веществ.

Тергитол 15-S-7 относится к наиболее распространенным неионогенным ПАВ – оксиэтилированным спиртам с общей формулой RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H. Критическая концентрация мицеллообразования 0.074 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ = 12.1. Тергитол 15-S-7 использовали в концентрации 0.007 моль/дм<sup>3</sup> – порядка 90 ККМ.

Исследование электроосмотического транспорта ортохлортолуола и эффективность его удаления из почвы было проведено с использованием экспериментальной установки, схема которой и подробное описание приведены в [15]. Здесь лишь напомним, что в схему установки входит емкость, заполненная раствором ПАВ, который поступает в загрузку за счет электроосмотического движения жидкости через почву. Также отметим, что в работе для достижения оптимального значения рН порового раствора использован метод его

гидродинамического регулирования. Для реализации метода насосы, входящие в состав установки, прокачивали через электродные камеры нейтральный раствор минеральной соли ( $0.1 \text{ н NaNO}_3$ ) со скоростями, при которых из анодной камеры удалялись все водород-ионы, генерирующиеся на аноде, а гидроксид-ионы из катодной камеры поступали в обрабатываемую почву. Расчеты необходимых скоростей прокачивания приведены в [17]. Для контроля за корректной реализацией электрогидродинамического метода регулирования рН порового раствора на протяжении электрокинетической очистки проводили определение рН электроосмотического раствора, прошедшего через объем загрузки.

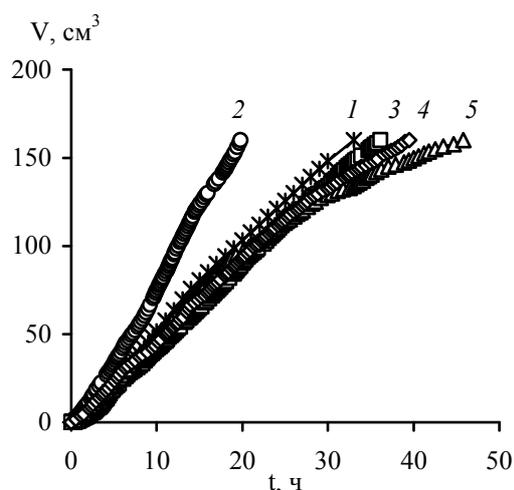
Все эксперименты выполнены в потенциостатическом режиме при напряженности электрического поля  $3 \text{ В/см}$ .

#### ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ОРТОХЛОРТОЛУОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАЗНЫХ ВИДОВ ПАВ

Для определения влияния типа ПАВ и особенностей их строения на электротранспорт ортохлортолуола были проведены эксперименты с использованием анион-активного ПАВ и неионогенных ПАВ ароматического и алифатического строения.

Как уже было сказано, для контроля за реализацией гидродинамического метода регулирования проводили определение величины рН электроосмотического раствора, прошедшего через объем обрабатываемого каолинита. Полученные результаты подтвердили, что на протяжении выполненных исследований рН порового раствора находился в области значений (рН 11–12), обеспечивающих максимально возможную при данных параметрах ведения процесса скорость электроосмотического течения.

По сравнению с контрольным экспериментом, выполненным в отсутствие ПАВ (рис. 1, кривая 1), введение в каолинит анион-активного ПАВ – додецилсульфата натрия (рис. 1, кривая 2) приводит к существенной интенсификации электроосмоса, что соответствует увеличению электрокинетического потенциала частиц каолинита за счет сорбции отрицательно заряженных частиц ПАВ.

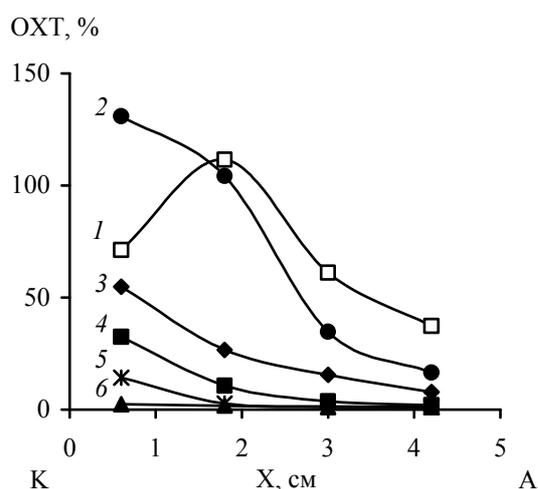


**Рис. 1.** Интегральное накопление электроосмотической жидкости, прошедшей через каолинит в процессе электрообработки при использовании различных ПАВ: 1 – без введения ПАВ; 2 – додецилсульфат натрия; 3 – Тритон X-100; 4 – Тергитол 15-S-7; 5 – Неонол AF-9-12

Проведенное послойное определение остаточного ОХТ показало, что кривая распределения имеет выраженный максимум (рис. 2, кривая 1), наличие которого связано именно с тем, что введение додецилсульфата натрия, помимо увеличения электрокинетического потенциала, приводит к подзарядке молекул ортохлортолуола, в результате чего процесс электрокинетической обработки характеризуется двумя встречными движениями: электроосмотический поток перемещает ОХТ в сторону катода, а электрофоретический транспорт – в сторону анода. При этом, поскольку электроосмотический перенос является основным видом транспорта, местоположение максимума смещено в прикатодное пространство.

Расчеты, выполненные с учетом результатов послойного анализа остаточного ОХТ, показали, что после прохождения через обрабатываемый каолинит  $160 \text{ см}^3$  электроосмотического раствора, содержащего додецилсульфат натрия, общая степень очистки составила 29.3 %. Достигнутая степень очистки является крайне незначительной, увеличение соотношения между введенной концентрацией и ККМ не представляется целесообразным, поскольку приведет к росту обоих транспортных процессов, направленных в

противоположные стороны. Более длительная обработка позволит увеличить количество удаленного ОХТ за счет преобладания его электроосмотического переноса, однако при этом энергозатраты на проведение процесса значительно возрастут, что отрицательно скажется на общей эффективности электроочистки.



**Рис. 2.** Распределение остаточного ОХТ по длине образца каолинита в зависимости от объема промывочного раствора, содержащего додецилсульфат натрия: 1 – 160 см<sup>3</sup> и Тритон X-100; 2 – 60; 3 – 160; 4 – 200; 5 – 240; 6 – 320 см<sup>3</sup>. К – катод, А – анод

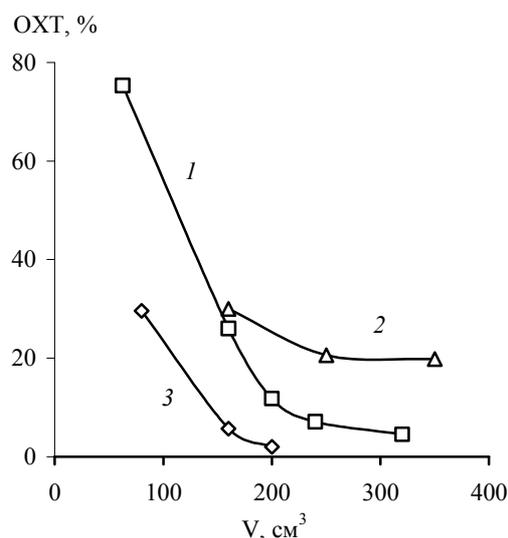
Следующая серия экспериментов была выполнена с использованием Тритона X-100 (0.01 моль/дм<sup>3</sup>), что почти в 2 раза уменьшило интенсивность электроосмотического потока по сравнению с введением в обрабатываемый каолинит додецилсульфата натрия (рис. 1, кривые 2 и 3). Также из представленных данных видно, что скорость электроосмоса в этом случае несколько ниже, чем при проведении электрообработки чистого каолинита (рис. 1, кривые 1 и 3). Полученные результаты обусловлены тем, что ПАВ проявляют сорбционные свойства по отношению к почвенным компонентам [1], в случае с каолинитом, к ее глинистой твердой составляющей, частично экранируя заряд частиц.

Послойное распределение остаточного ОХТ при использовании Тритона X-100 носит принципиально иной характер: наблюдается плавное понижение концентрации по направлению от анода к катоду (рис. 2,

кривые 2–6). Общая степень очистки уже при прохождении 60 см<sup>3</sup> электроосмотического раствора составила почти ту же величину, что и при 160 см<sup>3</sup> с использованием додецилсульфата натрия – 24.7 %, а увеличение объема промывки до 160 см<sup>3</sup> привело к ее повышению в 2.5 раза – 74 %.

Естественно, что дальнейшее увеличение времени обработки, а значит и объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит, позволяет снизить остаточное содержание ОХТ (240 см<sup>3</sup> – 7.1 %, 320 см<sup>3</sup> – 4.6 %), однако, так как хвостовые концентрации удаляются намного труднее, зависимость имеет нелинейный характер (рис. 3, кривая 1). Поскольку, как было сказано ранее, продолжительность электрокинетической очистки напрямую связана с энергозатратами на ее проведение, время обработки определяется, исходя из допустимого остаточного содержания загрязняющего вещества.

Таким образом, сравнение полученных результатов подтвердило, что применение анионоактивных ПАВ малоэффективно по сравнению с неионогенными и, соответственно, анионоактивные ПАВ не могут быть использованы в случае электроочистки почвы от гидрофобных органических загрязнений.



**Рис. 3.** Зависимость остаточного содержания ОХТ от объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит, при использовании различных ПАВ: 1 – Тритон X-100; 2 – Тергитол 15-S-7; 3 – Неонол AF-9-12

В данной серии экспериментов Тритон X-100 был использован в концентрации, превышающей ККМ примерно в 45 раз. Как было уже отмечено, чем больше концентрация ПАВ, тем выше его способность к солубилизации. Однако ПАВ, имеющие в своем составе ароматическое кольцо, характеризуются низкой биodeградельностью, при этом они достаточно токсичны, следовательно, их введение в обрабатываемую почву в больших количествах является нежелательным.

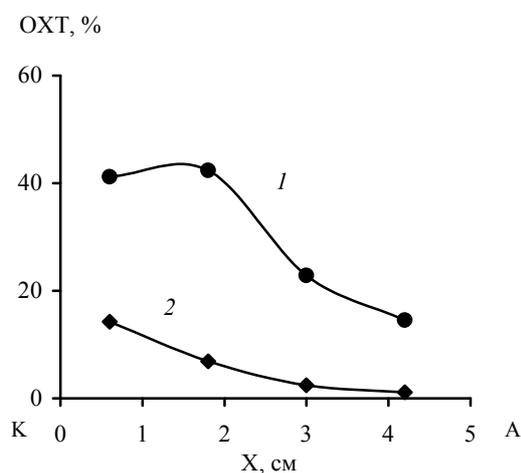
Для того чтобы оценить возможность использования более низких концентраций ПАВ, был проведен эксперимент, в котором концентрация Тритона X-100 превышала ККМ всего лишь в 9 раз. При этом прохождение  $280 \text{ см}^3$  электроосмотического раствора позволило удалить 75 % от исходного содержания ОХТ, т.е. его остаточное содержание оказалось примерно в 4 раза выше, чем в предыдущем случае. Следовательно, переход к более низким концентрациям, хоть и представляется более целесообразным с экологической точки зрения, приводит к существенному ухудшению эффективности очистки.

Следующая серия экспериментов выполнена с Тергитолом 15-S-7, который характеризуется меньшим, чем у Тритона X-100, значением ГЛБ (12.1 и 13.5), не имеет ароматического кольца и обладает более разветвленным гидрофобным алкильным фрагментом по сравнению с радикалом третоктилфенолом Тритона X-100. На скорость электроосмоса и интегральное накопление промывного раствора такая разница в структуре не оказывает заметного влияния, поскольку оба вещества относятся к неионогенным ПАВ и напрямую не изменяют электрокинетический потенциал частиц (рис. 1, кривые 3 и 4).

Результаты очистки в данном случае значительно хуже: при том, что Тергитол 15-S-7 был использован в концентрации, превышающей ККМ примерно в 90 раз (для Тритона X-100 это соотношение было в 2 раза меньше), при прохождении  $240 \text{ см}^3$  электроосмотического раствора остаточное содержание ОХТ примерно в 3 раза больше по сравнению с аналогичным объемом Тритона X-100. Дальнейшее увеличение объема промывки приводит к возрастанию разницы в степени очистки (рис. 3, кривые 1 и 2).

Повышения эффективности электрокинетического удаления ОХТ удалось добиться за счет использования в качестве промывного раствора Неонола AF-9-12 (соотношение вводимой концентрации к ККМ – 45), также как и Тритон X-100, имеющего в своей структуре ароматическое кольцо и характеризующегося немного более высоким значением ГЛБ – 14.1. При этом, Неонол AF-9-12, в отличие от Тритона X-100, обладает неразветвленным нонилфенольным радикалом, что могло оказать положительное влияние на процесс очистки за счет стерического фактора – образования более плотного мицеллярного ядра.

Полученные результаты продемонстрировали значительное увеличение степени очистки, например, после прохождения  $160 \text{ см}^3$  промывного раствора, содержащего Неонол AF-9-12, она составила 94.3 % по сравнению с 74 % для такого же объема, содержащего Тритон X-100. При этом послойное распределение остаточного ОХТ имеет более сглаженный вид (рис. 4). Если, например, для кривой 2, рис. 2 и кривой 1, рис. 4 остаточное содержание со стороны анода практически совпадает (16.6 и 14.5 % соответственно), то со стороны катода разница значительна – 41.2 и 130.9 %.



**Рис. 4.** Распределение остаточного ОХТ по длине образца каолинита в зависимости от объема промывного раствора, содержащего Неонол AF-9-12: 1 – 80; 2 –  $160 \text{ см}^3$ . К – катод, А – анод

Такое распределение свидетельствует о том, что способность к солубилизации по мере прохождения промывного раствора через

объем загрузки и, соответственно, насыщения его ОХТ при использованных концентрациях ПАВ в случае Неонола АF-9-12 снижается менее интенсивно, чем для Тритона X-100.

Несмотря на большую эффективность Неонола АF-9-12 при электроудалении ортохлортолуола, зависимость общего остаточного содержания ОХТ от объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит, также как и при использовании Тритона X-100, продемонстрировала нелинейный характер (рис. 3, кривая 3). Следовательно, удаление хвостовых концентраций и в этом случае будет сопровождаться увеличением энергозатрат на проведение электрокинетической очистки.

### ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что использование додецилсульфата натрия не позволяет добиться высокой эффективности электрокинетической детоксикации, при том, что он характеризуется наибольшим значением ГЛБ, а значит и более высокой способностью к солиubilизации, а также способностью к значительному ускорению электроосмотического потока по сравнению с другими рассмотренными в работе поверхностно-активными веществами. Это связано с наличием двух конкурирующих процессов – электрофоретического транспорта частиц по направлению к аноду и электроосмотического

переноса по направлению к катоду, что нивелирует описанные преимущества, не позволяя достичь высокой степени очистки. Этот же подход будет характерен и при использовании других анионоактивных ПАВ, следовательно, их применение при электроудалении гидрофобных органических соединений не является целесообразным.

Введение в обрабатываемую систему неионогенных ПАВ приводит к интенсификации процесса очистки. При этом различия в их характеристиках отражаются на конечном распределении ОХТ в каолините. Так, Тергитол 15-S-7, обладающий наиболее разветвленным гидрофобным алкильным фрагментом и самым низким значением ГЛБ, продемонстрировал наименьшую эффективность из рассмотренных неионогенных ПАВ. Лучшие результаты получены при использовании Неонола АF-9-12, характеризующегося гидрофобным радикалом с неразветвленной, в отличие от Тритона X-100 и Тергитола 15-S-7, структурой и более высоким значением ГЛБ. Прохождение 160 см<sup>3</sup> промывного раствора, содержащего Неонол АF-9-12, позволило удалить 94.3 % от общего содержания ОХТ. При этом в слое, прилежащем к аноду, степень очистки составила 98.9 %, что свидетельствует о возможности ее повышения до требуемой величины при соответствующем увеличении объема промывки.

## Вплив типу ПАВ на електровидалення ортохлортолуолу з тонкодисперсних глинистих ґрунтів

Л.Л. Лисенко, Н.А. Міщук, О.Ф. Ринда, О.Е. Шен

*Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України  
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, lysenko\_ll@yahoo.com*

*Досліджено закономірності електроосмотичної течії і розподілу залишкового ортохлортолуолу в залежності від типу ПАВ, яка солиubilізує гідрофобне органічне забруднення, при проведенні електрокинетичної детоксикації тонкодисперсного глинистого ґрунту. Показано, що найбільша ефективність очищення досягається у випадку введення неионогенних ПАВ ароматичної будови за умови забезпечення максимально можливого значення електрокинетичного потенціалу частинок ґрунту за рахунок регулювання рН порового розчину.*

**Ключові слова:** *гідрофобні органічні сполуки, поверхнево-активні речовини, електрокинетична очистка, електроосмос*

## Influence of the surfactant type on electroremoving of orthochlorotoluene from fine-dispersed clay soils

L.L. Lysenko, N.A. Mishchuk, O.F. Rynda, A.E. Shen

Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
42 Vernadskogo Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, lysenko\_ll@yahoo.com

*Investigations of the regularities of the electroosmotic flow and distribution of residual orthochlorotoluene depending on the type of surfactant, solubilizing hydrophobic organic pollution, during the electrokinetic detoxification of fine clay soil have been carried out. It has been shown that the highest decontamination efficiency is achieved in the case of introduction of non-ionic surfactants of aromatic structure provided the maximum possible value of zeta potential of soil particles is kept by regulation of the pH value of the pore solution*

**Keywords:** organic hydrophobic compounds, surfactants, electrokinetic decontamination, electroosmosis

### ЛИТЕРАТУРА

1. Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 138, N 1. – P. 24–58.
2. Svab M., Kubal M., Mullerova M., Raschman R. Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 163, N 1. – P. 410–417.
3. López-Vizcaino R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – V. 88. – P. 46–51.
4. Mitton F.M., Miglioranza K.S.B., Gonzalez M. et al. Assessment of tolerance and efficiency of crop species in the phytoremediation of DDT polluted soils // *Ecol. Eng.* – 2014. – V. 71. – P. 501–508.
5. Romantschuk M., Sarand I., Petänen T. et al. Means to improve the effect of *in situ* bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches // *Environ. Pollut.* – 2000. – V. 107, N 2. – P. 179–185.
6. Albergaria J.T., Alvim-Ferraz M., Delerue-Matos C. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction // *J. Environ. Manage.* – 2012. – V. 104. – P. 195–201.
7. Falciglia P.P., Giustra M.G., Vagliasindi F.G.A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 185, N 1. – P. 392–400.
8. Saichek R.E., Reddy K.R. Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soil: A review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* – 2005. – V. 35, N 2. – P. 115–192.
9. Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies // *Chemosphere.* – 2012. – V. 87, N 10. – P. 1077–1090.
10. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. Principles of electrokinetic remediation // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – V. 27, N 13. – P. 2638–2647.
11. Тихомолова К.П. Электроосмос. – Ленинград: Химия, 1989. – 247 с.
12. Saichek R.E., Reddy K.R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil // *Chemosphere.* – 2003. – V. 51, N 4. – P. 273–287.
13. Vane L.M., Zang G.M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – V. 55, N 1–3. – P. 1–22.
14. Shen Z., Chen X., Jia J. et al. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes // *Environ. Pollut.* – 2007. – V. 150, N 2. – P. 193–199.
15. Лысенко Л.Л., Шен А.Э., Рында Е.Ф., Мищук Н.А. Детоксикация глинистых почв, загрязненных хлорбензолом, электрокинетическим методом // *Украинский химический журнал.* – 2014. – Т. 80, № 1–2. – С. 107–113.
16. Пат. 101879 Україна, С2 МПК В09С 1/00. Спосіб очистки глиновмісного ґрунту від незаряджених гідрофобних органічних сполук / Лисенко Л.Л., Мищук Н.О., Рында О.Ф., Шен О.Е. – Опубл. 13.05.13. Бюл. № 9.
17. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф. Интенсификация электроосмотического течения водных растворов в концентрированных дисперсных системах // *Химия и технология воды.* – 2011. – Т. 33, N 3. – С. 243–255.

18. *Lysenko L.L., Mishchuk N.A.* Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination // *Colloids Surf., A.* – 2009. – V. 333, N 1–3. – P. 59–66.
19. *Yeung A.T., Gu Y.-Y.* A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 195. – P. 11–29.
20. *Hanna K., Chiron S., Oturan M.A.* Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation // *Water Res.* – 2005. – V. 39, N 12. – P. 2763–2773.
21. *Yuan S.-H., Wan J.-Z., Lu X.-H.* Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin // *J. Environ. Sci.* – 2007. – V. 19, N 8. – P. 968–976.
22. *Yang J. -W., Lee Y.-J., Park J.-Y. et al.* Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite // *Eng. Geol.* – 2005. – V. 77, N 3–4. – P. 243–251.
23. *Chang J.-H., Qiang Z., Huang C.-P., Ellis A.V.* Phenanthrene removal in unsaturated soils treated by electrokinetics with different surfactants – Triton X-100 and rhamnolipid // *Colloids Surf., A.* – 2009. – V. 348. – P. 157–163.
24. *Yuan S., Tian M., Lu X.* Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and  $\beta$ -cyclodextrin // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. 137, N 2. – P. 1218–1225.
25. *Li A., Cheung K.A., Reddy K.R.* Cosolvent-enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene // *J. Environ. Eng.* – 2000. – V. 126, N 6. – P. 527–533.
26. *Maturi K., Reddy K.R.* Cosolvent-enhanced desorption and transport of heavy metals and organic contaminants in soils during electrokinetic remediation // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2008. – V. 189. – P. 199–211.
27. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.
28. *Karagunduz A., Gezer A., Karasuloglu G.* Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils // *Sci. Total Environ.* – 2007. – V. 385, N 1–3. – P. 1–11.
29. *Ranjan R.S., Qian Y., Krishnapillai M.* Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils // *Environ. Technol.* – 2006. – V. 27, N 7. – P. 767–776.
30. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Ленинград: Химия, 1988. – 200 с.
31. *Zhang G., Hu H., Sun W., Ni J.* Sorption of Triton X-100 on soil organic matter fractions: Kinetics and isotherms // *J. Environ. Sci.* – 2009. – V. 21, N 6. – P. 795–800.

## REFERENCES

1. Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. **138**(1): 24.
2. Svab M., Kubal M., Mullerova M., Raschman R. Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology. *J. Hazard. Mater.* 2009. **163**(1): 410.
3. López-Vizcaino R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2012. **88**: 46.
4. Mitton F.M., Miglioranza K.S.B., Gonzalez M., Shimabukuro V.M., Monserrat J.M. Assessment of tolerance and efficiency of crop species in the phytoremediation of DDT polluted soils. *Ecol. Eng.* 2014. **71**: 501.
5. Romantschuk M., Sarand I., Petänen T., Peltola R., Jonsson-Vihanne M., Koivula T., Yrjälä K., Haahtela K. Means to improve the effect of *in situ* bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. *Environ. Pollut.* 2000. **107**(2): 179.
6. Albergaria J.T., Alvim-Ferraz M., Delerue-Matos C. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction. *J. Environ. Manage.* 2012. **104**: 195.
7. Falciglia P.P., Giustra M.G., Vagliasindi F.G.A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2011. **185**(1): 392.
8. Saichek R.E., Reddy K.R. Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soil: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2005. **35**(2): 115.
9. Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere.* 2012. **87**(10): 1077.
10. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* 1993. **27**(13): 2638.
11. Tikhomolova K.P. *Electroosmosis.* (Leningrad: Khimiya, 1989). [in Russian].

12. Saichek R.E., Reddy K.R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*. 2003. **51**(4): 273.
13. Vane L.M., Zang G.M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. *J. Hazard. Mater.* 1997. **55**(1–3): 1.
14. Shen Z., Chen X., Jia J., Qu L., Wang W. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes. *Environ. Pollut.* 2007. **150**(2): 193.
15. Lysenko L.L., Shen A.E., Rynda E.F., Mishchuk N.A. Detoxification of clay soils contaminated with chlorobenzene by electrokinetic method. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**(1–2):107. [in Russian].
16. Patent 101879 Ukraine, C2 IPC B09C 1/00. Lysenko L.L., Mishchuk N.A., Rynda E.F., Shen A.E. The method of decontamination of clay soil from uncharged hydrophobic organic compounds. 2013.
17. Lysenko L.L., Mishchuk N.A., Rynda E.F. Intensification of the electroosmotic flow of aqueous solutions in concentrated disperse systems. *J. Water Chem. Techn.* 2011. **33**(3): 140.
18. Lysenko L.L., Mishchuk N.A. Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination. *Colloids Surf., A.* 2009. **333**(1–3): 59.
19. Yeung A.T., Gu Y.-Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 2011. **195**: 11.
20. Hanna K., Chiron S., Oturan M.A. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Res.* 2005. **39**(12): 2763.
21. Yuan S.-H., Wan J.-Z., Lu X.-H. Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Environ. Sci.* 2007. **19**(8): 968.
22. Yang J.-W., Lee Y.-J., Park J.-Y., Kim S.-J., Lee J.-Y. Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Eng. Geol.* 2005. **77**(3–4): 243.
23. Chang J.-H., Qiang Z., Huang C.-P., Ellis A.V. Phenanthrene removal in unsaturated soils treated by electrokinetics with different surfactants – Triton X-100 and rhamnolipid. *Colloids Surf., A.* 2009. **348**: 157.
24. Yuan S., Tian M., Lu X. Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* 2006. **137**(2): 1218.
25. Li A., Cheung K.A., Reddy K.R. Cosolvent-enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene. *J. Environ. Eng.* 2000. **126**(6): 527.
26. Maturi K., Reddy K.R. Cosolvent-enhanced desorption and transport of heavy metals and organic contaminants in soils during electrokinetic remediation. *Water, Air, Soil Pollut.* 2008. **189**: 199.
27. Frolov Yu.G. *Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems.* (Moscow: Khimia, 1982). [in Russian].
28. Karagunduz A., Gezer A., Karasuloglu G. Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils. *Sci. Total Environ.* 2007. **385**(1–3): 1.
29. Ranjan R.S., Qian Y., Krishnapillai M. Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils. *Environ. Technol.* 2006. **27**(7): 767.
30. Abramson A.A., Zaichenko L.P., Feingold S.I. *Surfactants. Synthesis, analysis, properties and application.* (Leningrad: Khimia, 1988). [in Russian].
31. Zhang G., Hu H., Sun W., Ni J. Sorption of Triton X-100 on soil organic matter fractions: Kinetics and isotherms. *J. Environ. Sci.* 2009. **21**(6): 795.

Поступила 18.03.2015, принята 24.11.2015