



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 285** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 09 C 1/10//B 09 C 101:00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 99115171/12, 05.12.1997
(24) Дата начала действия патента: 05.12.1997
(30) Приоритет: 16.12.1996 US 60/032,977
(43) Дата публикации заявки: 10.06.2001
(46) Дата публикации: 20.09.2002
(56) Ссылки: US 5398756 A, 21.03.1995. US 5458747 A, 17.10.1995. RU 2069189 C1, 20.11.1996. WO 96/20797 A1, 11.07.1996.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 16.07.1999
(86) Заявка РСТ: US 97/23038 (05.12.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 98/26881 (25.06.1998)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Г.Б.Егоровой

(71) Заявитель:
МОНСАНТО КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: ХО Са Ван (US)
(73) Патентообладатель:
МОНСАНТО КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Егорова Галина Борисовна

(54) СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ IN SITU ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

(57)
Изобретение относится к восстановлению in situ почв. В почву вводят по меньшей мере один кометаболит для очистки загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы. Источником по меньшей мере одного кометаболита является по меньшей мере одна корневая зона, расположенная в пределах загрязненного участка почвы, где каждая корневая зона содержит корневую систему множества растений, способных к высвобождению по меньшей мере одного

кометаболита. Постоянный электрический ток передают через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где первый электрод размещают на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод размещают на противоположном конце загрязненного участка почвы. Технический эффект: восстановление илистых и глинистых почв, содержащих трудноразлагаемые органические соединения. 2 с. и 22 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 285** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 09 C 1/10//B 09 C 101:00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99115171/12, 05.12.1997
(24) Effective date for property rights: 05.12.1997
(30) Priority: 16.12.1996 US 60/032,977
(43) Application published: 10.06.2001
(46) Date of publication: 20.09.2002
(85) Commencement of national phase: 16.07.1999
(86) PCT application:
US 97/23038 (05.12.1997)
(87) PCT publication:
WO 98/26881 (25.06.1998)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. G.B.Egorovoj

(71) Applicant:
MONSANTO KOMPANI (US)
(72) Inventor: KhO Sa Van (US)
(73) Proprietor:
MONSANTO KOMPANI (US)
(74) Representative:
Egorova Galina Borisovna

(54) **METHOD FOR IN SITU RESTORATION OF CONTAMINATED SOIL**

(57) Abstract:
FIELD: soil restoration. SUBSTANCE:
method involves introducing at least one
cometabolite for cleaning out contaminating
substances from contaminated soil part, with
source of at least one cometabolite being at
least one root zone positioned within
contaminated soil part, where each root zone
has root system of plurality of plants
capable of releasing at least one

cometabolite; transmitting direct current
through contaminated soil part between first
and second oppositely charged electrodes,
with first electrode being located at first
end of contaminated soil part and second
electrode being located at opposite end of
said soil part. EFFECT: increased efficiency
in restoration of mud and clay soils
containing difficult-to-decompose organic
compounds. 24 cl

Изобретение относится к восстановлению in situ загрязненных почв. В одном своем аспекте данное изобретение относится к новому способу, сочетающему электрокинетические приемы и обработку загрязняющих веществ с использованием фитообезвреживания. В одном аспекте изобретение относится к новому способу in situ восстановления почв, загрязненных токсичными органическими соединениями и/или ионными загрязняющими веществами.

Как правило, разложение токсичных органических соединений до безвредных продуктов, таких как CO₂ и вода, можно осуществлять либо биологическими, либо физико-химическими способами, при условии, что обработку осуществляют в строго контролируемых условиях, когда ключевые рабочие параметры, такие как температура, давление, смешивание, добавление реагентов или питательных веществ и т. п. являются оптимизированными. Примеры таких технологий включают озонение и варианты этого способа, сверхкритическое водное окисление, UV/H₂O₂/озон/каталитическое окисление, восстановительное дегазирование и биоразложение в оптимизированном биореакторе. Однако расходы, связанные с использованием таких технологий, слишком высоки для восстановления почвы от загрязнения, так как сначала нужно вынуть грунт, а затем переработать его в форму, годную для обработки в определенном реакторе. В таких способах реактор составляет основную часть затрат, поскольку при термическом способе он работает в критических условиях, а в биологическом способе необходимо очень долгое время выдержки. В целях преодоления этих проблем разложение загрязняющих веществ необходимо осуществлять in situ, что позволит сэкономить затраты и избежать осложнений, связанных с выемкой грунта и его обработкой, такой способ должен быть энергоэффективным и осторожным для сведения к минимуму капитальных и эксплуатационных затрат.

Были предложены различные технологические приемы для применения в способах in situ восстановления почв, загрязненных токсичными органическими соединениями. Примеры таких технологических приемов включают гидравлический разрыв пласта, также называемый гидрорастрескиванием, и электроосмос. Однако в настоящее время применение таких методов связано с большими ограничениями, что делает их коммерчески невыгодными.

Гидравлический разрыв пласта является известной технологией в нефтедобывающей промышленности, которую используют для повышения производительности нефтяных и газовых скважин, и в недавнее время этот способ был адаптирован Лабораторией Технологий Снижения Риска Управления Защиты Окружающей Среды (EPA) для доступа к почвам, лежащим под поверхностью, с целью их восстановления. См. EPA Groundwater Currents, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, сентябрь 1992 г. Несмотря на то, что этот метод как таковой не нашел широкого применения для

восстановления почв, он обладает потенциалом для улучшения других восстановительных методов, таких как экстракция паром, десорбция паром, промывка почвы и особенно биовосстановление. Основная проблема использования метода гидравлического разрыва пласта, однако, связана с его использованием при обработке мелкоизмельченных почв, таких как глинистые или илестые почвы. Такие почвы обладают столь низкой пропускной способностью, что невозможна равномерная перекачка жидкостей через такие почвы при помощи гидравлических средств. Поэтому загрязняющие вещества в таких почвах остаются труднодоступными.

Электрокинетика, в частности электроосмос, является еще одним методом, который был предложен для восстановления почв in situ, загрязненных неионными растворимыми органическими соединениями. Электроосмос включает использование электрического потенциала между двумя электродами, погруженными в почву, для того, чтобы вызвать движение воды в породе почвы от анода к катоду, когда почвы являются отрицательно заряженными, как в случае с глинистыми почвами. Однако в случае, когда почвы заряжены положительно, направление потока будет от катода к аноду. Такой метод используют с 1930-х годов для удаления воды из глинистых, илестых и мелкопесчаных пород. Основным преимуществом использования электроосмоса в качестве метода восстановления in situ трудноподдающейся обработке среды, например глинистой или илестого песка, является его способность заставить воду равномерно протекать сквозь глину или илестый песок в 100-1000 раз быстрее, чем при гидравлическом способе, при этом потребляется очень малое количество энергии.

Электроосмос имеет два серьезных ограничения, препятствующих использованию этого метода в полевых условиях. Во-первых, то, что поток жидкости, вызванный электроосмосом, протекает крайне медленно, т.е. около одного дюйма (2,54 см) в день для глинистых почв, в результате чего при промышленном использовании такого способа процесс будет длительным и обременительным. Во-вторых, некоторые лабораторные исследования (Bruell, C.J. et al., "Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay", J. Environ. Eng., Vol. 118, No.1, pp. 68-83, January/February 1992, и Segall, B. A. et al., "Electroosmotic Contaminant-Removal Processes", J. Environ. Eng., Vol. 118, No. 1, pp. 84-100, January/ February 1992) показали, что часть почвенного слоя становится сухой приблизительно через месяц под действием электроосмоса, что приводит к снижению потока и, в конечном счете, к остановке процесса. Другое лабораторное исследование (Shapiro, A. P. et al., "Removal of Contaminants From Saturated Clay by Electroosmosis", Environ. Sci. Technol., Vol. 27, No. 2, pp. 283-91, 1993) показало, что кислота, образуемая на аноде, проходит через слой почвы в направлении к катоду, что приводит к снижению электроосмотического потока и, в конечном

счете, к остановке процесса.

Электрокинетический способ, в частности электромиграция, включает использование электрического потенциала между двумя электродами, погруженными в почву, с тем, чтобы заставить растворенное вещество, т.е. ионы металлов, мигрировать через раствор по навязанному пути градиента напряжения, т.е. чтобы вызвать электромиграционное движение. Присутствующие в почве заряженные разновидности металлов мигрируют в направлении противоположно заряженных электродов и собираются на электродах. В настоящее время использование способа электромиграции имеет некоторые ограничения, препятствующие использованию этого способа для восстановления почвы на полях. Во-первых, pH раствора в области катода имеет сильно щелочную тенденцию из-за электролиза воды на электроде, это вызывает осаждение в почве большинства металлов, что препятствует удалению загрязняющих веществ, а также блокирует протекание воды через загрязненный участок почвы. Во-вторых, электрокинетика, по существу, не является стабильным способом из-за возрастания концентрации, pH и осмотических градиентов в почве между электродами, что является недостатком способа. Кроме того, сама почва будет меняться с течением времени, например будет страдать от засухи и растрескиваться.

Способ восстановления *in situ* загрязненной почвы, который сочетает электрокинетическую с обработкой участков, содержащих материал для обработки загрязняющих веществ, описан в патенте США 5398756, который включен в данное описание в качестве ссылки. Патент США 5398756 решает означенные выше проблемы, связанные с электрокинетикой.

Фитовосстановление, т.е. восстановление с использованием растений, оказалось локально эффективным для извлечения металлов из почвы и воды. Менее известно об органических загрязняющих веществах, особенно тех трудноподдающихся воздействию органических соединений, которые обладают очень низкой водорастворимостью и сильной способностью связывания с почвой (высокий $\log K_{ow}$), а именно полихлорированных бифенилах (ПХБ), полиароматических углеводородах (ПАУ) и диоксинах. Основным фактором, способствующим сохранению в почве трудноподдающихся воздействию органических загрязняющих веществ, является то, что только несколько видов микроорганизмов оказались способными разлагать эти соединения. Для биообезвреживания таких соединений необходимо промотировать рост и активность присутствующих в малых количествах видов из числа природных микроорганизмов, которые эффективно разлагают такие соединения. Один подход включает обеспечение кометаболитов из корней растений для промотирования роста и активности эффективных природных микроорганизмов. Однако способ фитообезвреживания имеет такие недостатки, как сезонная природа получения кометаболитов и ограниченное локальное действие кометаболитов, например, их

действию подвержены только те загрязняющие вещества, которые находятся в непосредственной близости от корней этих растений.

Способ восстановления *in situ* почв для обезвреживания загрязнения каким-либо одним видом отходов или смешанными отходами, который является коммерчески выгодным и практичным и решает указанные выше проблемы, связанные с фитообезвреживанием, был бы крайне желательным. Настоящим заявителем был открыт способ, сочетающий электрокинетические приемы и фитообезвреживание, для разложения загрязняющих веществ, в частности трудноподдающихся воздействию органических соединений, этот способ решает вышеозначенные проблемы, связанные с фитообеззараживанием почв.

Объектом изобретения является обеспечение способа для восстановления *in situ* загрязненной почвы. Другим объектом изобретения является обеспечение экономичного и коммерчески выгодного способа восстановления *in situ* загрязненной почвы. Еще одним объектом изобретения является обеспечение способа восстановления *in situ* загрязненной почвы, который является особенно подходящим для использования на глинистых или илистых почвах. И еще одним объектом изобретения является обеспечение способа восстановления *in situ* загрязненной почвы, в частности почвы, содержащей трудноподдающиеся воздействию органические соединения, который не обладает недостатками существующих в настоящее время способов, использующих фитообезвреживание.

В соответствии с изобретением обеспечивается способ восстановления *in situ*, который включает введение в загрязненный участок почвы по меньшей мере одного кометаболита для обработки загрязняющих веществ, присутствующих в загрязненном участке почвы, в котором источником по меньшей мере одного кометаболита является по меньшей мере одна корневая зона, расположенная в области загрязненного участка почвы, где каждая корневая зона содержит корневую систему множества растений, способных к высвобождению по меньшей мере одного кометаболита, и передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где первый электрод расположен на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод расположен на противоположном конце загрязненного участка почвы (1), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду (2), с тем чтобы вызвать электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, или (3), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду и электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода.

В одном варианте изобретения

электрополярность периодически меняют с тем, чтобы изменить в противоположную сторону движение загрязняющих веществ через загрязненный участок почвы и/или корневые зоны. В другом варианте изобретения воду из электроосмотического потока рециклируют в направлении от первого электрода ко второму электроду. Еще в одном варианте изобретения электрополярность периодически меняют на противоположную для ориентирования в обратном направлении движения загрязняющих веществ через загрязненный участок почвы и/или корневые зоны, и воду из электроосмотического потока рециклируют в направлении от первого электрода ко второму электроду. И еще в одном варианте изобретения первую жидкость, включающую воду, подают в загрязненный участок почвы, где постоянный электрический ток вызывает электроосмотическое течение первой жидкости в направлении от второго электрода к первому электроду. В варианте изобретения, в котором первую жидкость подают в загрязненный участок почвы, можно изменять электрополярность на противоположную или можно рециклировать электроосмотический поток или использовать оба этих приема.

Далее, в соответствии с изобретением обеспечивается способ восстановления in situ почвы, который включает передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, в котором первый электрод расположен на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод расположен на противоположном конце загрязненного участка почвы (1), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду (2), с тем чтобы вызвать электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, или (3), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду и электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, в котором загрязненный участок почвы включает по меньшей мере одну корневую зону, содержащую микроорганизмы и кометаболиты, где каждая корневая зона содержит корневую систему множества растений, высвобождающих кометаболиты для очистки загрязняющих веществ в указанном загрязненном участке почвы; и периодическое изменение полярности первого и второго электродов на противоположную для направления в противоположную сторону движения загрязняющих веществ через загрязненный участок почвы. В одном варианте изобретения электроосмотический поток рециклируют в направлении, противоположном движению электроосмотического потока.

Первый вариант изобретения относится к способу восстановления in situ почвы, включающему: (а) введение в загрязненный участок почвы по меньшей мере одного кометаболита для очистки загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы, где источником по меньшей мере одного

кометаболита является по меньшей мере одна корневая зона, расположенная в области загрязненного участка почвы, где каждая корневая зона содержит корневую систему множества растений, способных к высвобождению указанного по меньшей мере одного кометаболита, и (б) передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где первый электрод расположен на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод расположен на противоположном конце загрязненного участка почвы (1), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду (2), с тем чтобы вызвать электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, или (3), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду и электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода.

Второй вариант изобретения относится к способу восстановления in situ почвы, включающему: (а) передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где первый электрод расположен на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод расположен на противоположном конце загрязненного участка почвы (1), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду (2), с тем, чтобы вызвать электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, или (3), с тем чтобы вызвать электроосмотический поток от второго электрода к первому электроду и электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ в направлении противоположно заряженного электрода, где загрязненный участок почвы содержит по меньшей мере одну корневую зону, содержащую микроорганизмы и кометаболиты, где каждая корневая зона содержит корневую систему множества растений, высвобождающих кометаболиты для очистки загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы; и (б) периодическое изменение полярности первого и второго электродов на противоположную для изменения на противоположное движения загрязняющих веществ через загрязненный участок почвы.

Используемый в настоящем описании термин "загрязненный участок почвы" означает участок почвы, содержащий органические соединения и/или ионные загрязняющие вещества, такие как металлы и/или радионуклиды, и обладающий такой низкой впитывающей способностью, что равномерная перекачка жидкости сквозь этот участок при помощи гидравлических средств становится невозможной. Примерами таких почв с низкой впитывающей способностью являются, но не ограничиваются ими, глинистые и илистые почвы. Однако загрязненный участок почвы может включать

линзы или области с высокой впитывающей способностью, например песчаные линзы.

Используемый здесь термин "электрокинетика" (электрокинетические методы) включает как электроосмос, так и электромиграцию. Тип загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы и физические и химические характеристики загрязненного участка почвы, например, pH и т.д., являются определяющими факторами того, вызовет ли передача постоянного электрического тока между противоположно заряженными электродами электроосмотический поток, вызывающий движение неионных растворимых органических загрязняющих веществ, и/или движение кометаболитов и/или микроорганизмов, электромиграционное движение ионных загрязняющих веществ, или то и другое. Природа электромиграции в сравнении с электроосмосом такова, что движение ионных загрязняющих веществ при электромиграции примерно в 3-10 раз быстрее, чем вызываемого электроосмосом потока. В случаях, когда имеет место как электроосмос, так и электромиграция, эту разницу можно использовать для повышения эффективности очистки органических и ионных загрязняющих веществ путем повышения эффективности способа и скорости их обработки.

При электроосмосе электроосмотический поток используют для продвижения неионных растворимых органических загрязняющих веществ в область корневой зоны для биоразложения. Кроме того, электроосмотический поток можно использовать для приведения в движение кометаболитов из области корневой зоны (зон) в другие области загрязненного участка почвы. Движение кометаболитов используют для очистки, т.е. биоразложения, органических соединений, которые не растворяются в воде, и для расширения области, находящейся в пределах загрязненного участка почвы, доступной для биоразложения. При электромиграции электромиграционное движение ионов загрязняющих веществ, например металлов или радионуклидов, используют для продвижения этих ионов в области корневых зон, где они могут быть абсорбированы корнями растений.

В вариантах изобретения, где используют рециклирование воды в направлении, противоположном направлению электроосмотического потока, отдельно или в сочетании с технологическим приемом изменения на противоположный полярности электродов, воду можно рециклировать при помощи любого широко используемого в настоящее время способа, которые хорошо известны специалистам. Примеры таких способов включают, но не ограничиваются ими, перекачку насосом, использование соединительного трубопровода или трубы между противоположно заряженными электродами и, в случае вертикально расположенных электродов у поверхности, затопление поверхности между электродами. В настоящее время предпочтительным является рециклирование жидкости с использованием соединительного трубопровода или трубы между противоположно заряженными электродами для обеспечения гидравлического

дифференциала между противоположно заряженными электродами для того, чтобы направить течение воды противоположно электроосмотическому потоку, в частности при использовании в сочетании с изменением полярности электродов на противоположную отпадает необходимость в дублирующем оборудовании.

В предпочтительных вариантах изобретения используют замену электрической полярности электродов на противоположную с тем, чтобы исключить проблемы, связанные с растянутостью во времени работы электрокинетического способа.

В другом варианте воплощения способов по изобретению они являются способами прерывного действия. Прерывное действие, как этот термин используется в настоящем описании, означает (а), что из корневой зоны высвобождается(ются) дополнительный(ые) кометаболит(ы), или (б) что постоянный электрический ток, обеспечивающий движущую силу электрокинетическому способу, заменяют на режим включения/выключения с тем, чтобы обеспечить, например, время выдержки загрязняющих веществ, подлежащих разложению в корневых зонах, например биоразложению, до перемещения в корневую зону следующих загрязняющих веществ.

Некоторые растения вырабатывают соединения, т.е. кометаболиты, промотирующие рост и активность микроорганизмов, например бактерий, грибов и т.д., способных разлагать органические соединения. Особый интерес представляют трудноподдающиеся воздействию органические соединения, такие как полихлорированные бифенилы (ПХБ), полиароматические углеводороды (ПАУ) и диоксины. Полиароматические углеводороды включают полициклические ароматические соединения, такие как нафталин, антрацен, фенантрен и их замещенные производные. В процессе фитообезвреживания кометаболиты, выделяемые образующие корнями растений, являются эффективными только в пределах определенной локализованной области вокруг корня, известной под названием ризосфера. Влияние ризосферы на общий объем почвы в загрязненном участке почвы ограничено, поэтому используемый отдельно способ фитообезвреживания является коммерчески невыгодным из-за длительного времени, необходимого для восстановления загрязненного участка почвы.

В зависимости от подлежащих разложению конкретных органических соединений могут быть выбраны определенные растения, вырабатывающие в своей корневой системе кометаболит(ы), необходимые для промотирования роста специфической популяции микробов, способных разлагать такие органические соединения. Для специалиста в данной области выбор растений будет очевиден, исходя из конкретного органического соединения, подлежащего разложению, и конкретного(ых) метаболита(ов), необходимого для промотирования микроорганизма(ов), способного разлагать такое органическое соединение. Например, когда органическим соединением является

ПХБ, известно несколько видов растений, являющихся потенциально полезными. См. Fletcher, J.S. et al., "Biostimulation of HCD-degrading bacteria on compounds released from plant roots", *Bioremediation of Recalcitrant Organics*, Battelle Press, Columbus, OH, pp. 131-136 (1995). Предпочтительными видами растений для использования в процессе разложения ПХБ являются яблони, апельсин-оседж и тутовое дерево. См. Fletcher, J.S. et al., "Release of phenols by perennial plant roots and their potential importance in bioremediation", *Chemosphere*, 31:3009 and Hedge, R.S. et al., "Influence of plant growth stage and season on the release of root phenolics by mulberry as related to development of phytoremediation technology", *Chemosphere*, 32: 2471. В случае с тутовым деревом годовой корневой оборот (рост и вымирание) связан с выделением кометаболитов, таких как кумарин, которые стимулируют рост разлагающих ПХБ микроорганизмов.

Выбор микроорганизмов, пригодных для использования в способе по изобретению будет зависеть от конкретных органических загрязняющих веществ, присутствующих в загрязненном участке почвы, которые подлежат биоразложению. Микроорганизмы могут быть естественно живущими в загрязненном участке почвы/корневой зоне или их можно добавить в загрязненный участок почвы. Биоразложение можно осуществлять в аэробных условиях или при сочетании аэробных и анаэробных условий. В зависимости от типа и количества органических загрязняющих веществ, присутствующих в загрязненном участке почвы, может потребоваться один тип микроорганизма или смесь различных микроорганизмов. Конкретные микроорганизмы, необходимые для обработки каждого присутствующего в почве органического загрязняющего вещества, включая не поддающиеся воздействию органические соединения, хорошо известны специалистам.

Выбор кометаболитов, полезных для использования в способах по изобретению, зависит от подлежащих обработке конкретных загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы и используемых микроорганизмов. Кометаболиты представляют собой соединения, которые микроорганизмы, например метанотрофические бактерии, могут использовать как источник углерода и энергии, и в процессе этого также разлагают другое загрязняющее вещество, присутствующее в загрязненном участке почвы, которые не могут эффективно разлагаться под действием только одного этого микроорганизма. Кометаболиты являются особенно полезными в разложении хлорированных органических соединений. Подходящие кометаболиты, вырабатываемые растениями, включают класс фенольных соединений, включая кумарины, флавоноиды и т.п. Примеры подходящих кометаболитов включают, но не ограничиваются ими, фенол, кумарины, катехины, коричные кислоты, гидроксibenзофеноны, замещенные производные и смеси этих соединений. Конкретные примеры вырабатываемых

растениями кометаболитов являются кумарины, скополетин, апигенин, катехин, нарингенин, флоридзин, 4-гидроксикоричная кислота и 2,3',4,4',6-пентагидроксibenзофенон (маклурин). В случае ПХБ предпочтительными кометаболитами являются апигенин, катехин, кумарин, нарингенин, маклурин и флоридзин. См. Donnelly, P.K. et al., "Growth of HCB-degrading bacteria on compounds from photosynthetic plants", *Chemosphere*, 28:981.

Специалистам хорошо известно, какой тип кометаболита необходим в зависимости от конкретных загрязняющих веществ, присутствующих в почве, и конкретного используемого микроорганизма.

Электрокинезику, т.е. электроосмос и электромиграцию, осуществляют обычным способом, известным специалистам в данной области, например, как раскрыто в Bruell, C.J. et al., "Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and NCE from Clay", *J. Environ. Eng.*, Vol. 118, No.1, pp. 68-83, January/ February 1992, Segall, B. A. et al., "Electroosmotic Contaminant-Removal Processes", *J. Environ. Eng.*, Vol. 118, No.1, pp. 84-100, January/February 1992 и Acar, Y. B. et al., "Phenol Removal from Kaolinite by Electrokinetics", *J. Geotech. Eng.*, Vol. 118, No.11, pp. 1837-52, November 1992.

Электроосмос, т.е. движение воды в почвенной матрице от анода к катоду, и электромиграция, т.е. движение ионов загрязняющих веществ в почвенной матрице в направлении противоположно заряженного электрода, происходит при приложении к электродам, расположенным в загрязненном участке почвы, постоянного тока низкого напряжения. Первый электрод обычно размещают на первом конце загрязненного участка почвы, а второй электрод обычно размещают на противоположном конце загрязненного участка почвы с тем, чтобы вызвать электроосмотический поток от одного электрода к другому. Используемые здесь термины "первый электрод" и "второй электрод" могут означать единственный электрод или множество электродов, размещенных по загрязненному участку почвы приблизительно на одном горизонтальном, вертикальном или диагональном уровне в зависимости от того, является ли обрабатываемая зона вертикальной, горизонтальной или диагональной по отношению к поверхности почвы. Электрические соединения, размеры электродов и материалы могут быть разными в зависимости от каждой конкретной ситуации. Выбор электродов будет очевиден для специалиста в данной области. Когда загрязняющими веществами, присутствующими в загрязненном участке почвы, являются органические соединения, является предпочтительным, чтобы электроды содержали частицы углерода или графита, поскольку углерод или графит способствуют буферному действию pH электрокинетического процесса в целом. Также является предпочтительным, чтобы электроды были открытыми электродами, что обеспечивает вход и выход жидкости; открытый электрод может также сам не быть пористым или перфорированным, но может

быть размещен внутри перфорированного контейнера или непосредственно за областью или зоной, доступной для проникания жидкости. Кроме того, электрод может функционировать в качестве зоны обработки, например зоны адсорбции, где частицы углерода или графита служат адсорбентом.

Когда электроды являются горизонтальными, первый электрод помещают на или около уровня земли, а второй электрод помещают ниже первого электрода, предпочтительно на дно или ниже загрязненного участка почвы. Когда первый электрод помещают на уровне земли, его роль может выполнять металлическое сито, лежащее на поверхности земли. Второй электрод, например, может быть трещиной, образованной гидрорастрескиванием, пневматическим растрескиванием и т. д., которая содержит электропроводящие материалы, такие как частицы графита или смесь частиц графита и песка, образованная инжектированием вызывающей растрескивание жидкости, содержащей песок, и графита через вторую скважину при достаточных для образования трещины скорости и давлении.

Когда электроды являются вертикальными, первый электрод обычно размещают на одном конце загрязненного участка почвы, а второй электрод обычно размещают на противоположном конце загрязненного участка почвы. В качестве подходящих вертикальных электродов можно, например, использовать электронно-проводящий стержень, трубку или электронно-проводящую гранулированную среду, например графит или смесь графита и песка, в целом образуемую в почве, как, например, при образовании траншей или листовом пакетировании.

Гидравлическое растрескивание представляет способ, который используют для доступа к слоям почвы, лежащим под поверхностью, в целях их обезвреживания. Растрескивание лежащих под поверхностью образований осуществляют инжектированием или нагнетанием вызывающей растрескивание жидкости через скважину при скорости и давлении, достаточных для того, чтобы вызвать образование трещины в этой формации, т.е. в загрязненном участке почвы. Вызывающую растрескивание жидкость обычно доводят до загустевания при помощи геля, например водорастворимого природного или синтетического полимера. Примеры водорастворимых полимеров включают, но не ограничиваются ими, гуаровую смолу, гидроксипропилгуар, карбоксиметилгидроксипропилгуар, метилцеллюлозу и гидроксизтилцеллюлозу.

Гидравлическое растрескивание выполняют любым традиционным способом, известным специалистам в данной области, например, как раскрыто в патентах США 4964466, 4378845 и 4067389. Например, после пробивания дна скважины струей воды матрицу гуаровой смолы с гранулированным материалом, предпочтительно песком, суспендированным в ней, вводят при достаточном давлении до тех пор, пока не образуется трещина, имеющая форму плоской лепешки. Для того, чтобы разбить матрицу гуаровой смолы, которую затем обратно откачивают, оставляя песчаные

линзы, добавляют фермент. Такие трещины можно прокладывать близкими рядами с расстоянием примерно 20 см (8 дюймов). Гранулированный материал обычно называют расклинивающим наполнителем, и он необходим для удерживания трещин от слияния, после того как водорастворимый полимер разбивают и удаляют из трещин.

Пневматическое растрескивание является способом, при помощи которого почва, лежащая под поверхностным слоем, становится доступной для восстановления. Растрескивание образований, лежащих под поверхностью почвы, осуществляют инжектированием сжатого газа, например воздуха, через отверстие в скважине при скорости и давлении, достаточных для того, чтобы вызвать образование трещины в этой формации, а именно в загрязненном участке почвы. Способ включает нагнетание газа под высоким давлением при помощи инжектора вниз по отверстию скважины. Сжатая среда создает каналы для прохождения воздуха, отходящие от точки нагнетания воздуха, и образует трещины с радиусом распространения до сорока футов (12,2 м) от отверстия скважины.

Еще одним способом, используемым для доступа к лежащим под поверхностным слоем почвам в целях их восстановления, является импульсное растрескивание. Растрескивание подповерхностных образований осуществляют пульсацией воды при помощи гидравлического импульсного устройства (HID). HID представляет собой гидравлический усилитель высокого давления, который выпускает 0,5 л жидкости за десятые доли секунды. Жидкость выпускается через форсунку, которую вводят в отверстие скважины, и выстреливается в окружающее почвенное образование. Инжекционное давление резко повышают до 8500 ф/кв. дюйм (58 МПа) в течение 12 миллисекунд, а затем снижают до атмосферного в течение следующих 275 миллисекунд. Скорость жидкостей на ведущем крае импульса порядка 150-450 м/с. Песок вводят в жидкую фазу и переносят в трещину, образованную импульсом. Общая деформация, образуемая одним импульсом, включает цилиндрическое отверстие и трещины, идущие либо параллельно, либо по нормали по отношению к оси отверстия. Дополнительные импульсы увеличивают трещины.

Импульсное растрескивание осуществляют как на сверхуплотненных, так и на нормально уплотненных почвах, тогда как гидравлическое растрескивание больше подходит для сверхуплотненных почв (трещины, образованные в нормально уплотненных почвах, обычно простираются вертикально и рассекают земную поверхность). Кроме того, импульсное растрескивание можно осуществлять в непосредственной близости от подземных коммуникаций и от строений, которые могут быть повреждены в результате деформации земной поверхности при гидравлическом растрескивании.

Листовое пакетирование представляет собой способ внедрения в грунт отрезков соединяемого листового пакетированного материала, например стали. Отрезки листового пакетированного материала могут

быть соединены при помощи обычных средств, например шлицованных соединений, соединений шарового типа и типа муфты и взаимно сцепляющихся соединений. В случае, когда листовой пакетированный материал должен оставаться в грунте в процессе обработки, предпочтительными соединительными средствами являются взаимно сцепляющиеся соединения, которые включают полость, заполняемую уплотнительным материалом после погружения в грунт в целях предотвращения просачивания жидкости через соединительные элементы. Листовые пакеты погружают на глубину 100 футов (30 м) или более в уплотненных отложениях грунта с отсутствием булыжников.

Листовой пакетированный материал погружают в грунт при помощи молота для забивки свай. Типы таких молотов включают падающий молот, паровой молот одноразового действия, паровой молот двойного действия, дизельный, вибраторный и гидравлический молоты. Для каждого из перечисленных типов молотов погружающую энергию сообщают падением массы, которая ударяет по верху пакета. Пакеты погружают на заранее определенную глубину, т.е. до точки ниже загрязненной участка почвы, а остающуюся над поверхностью часть можно срезать (но это необязательно).

Образование траншей представляет собой способ, который включает выемку грунта до глубины загрязненного участка почвы. Траншею также обычно выкапывают таким образом, что она имеет такую протяженность, как это необходимо для охвата всего загрязненного участка почвы. В случае использования множества траншей их располагают поперечно друг другу для покрытия всего загрязненного участка почвы или они могут перекрывать одна другую, так чтобы обеспечить достаточные зоны обработки для очистки почвы от загрязнения по всей ширине загрязненного участка. Вырытые траншеи затем заполняют наполнителем, содержащим электропроводящий материал для использования его в качестве электрода в загрязненном участке почвы.

В процессе электроосмоса материалы для очистки, например микроорганизмы и/или кометаболиты, могут перемещаться из корневой зоны в другие области загрязненного участка почвы, таким образом, разложение загрязняющих веществ имеет место по всему загрязненному участку почвы, так же как и в корневых зонах.

В способах по изобретению, где не добавляют воду в загрязненные участки почвы, используемая для электроосмоса вода является грунтовой водой или дождевой водой, т.е. подаваемая в загрязненный участок почвы вода может быть из источников, расположенных над землей или в земле за пределами подлежащего обработке загрязненного участка почвы. Если использование только грунтовой воды является недостаточным, в загрязненный участок почвы вводят поверхностно-активные вещества для десорбции или растворения присутствующих в почве загрязняющих веществ. Нет необходимости во внешнем источнике воды, поскольку способ по изобретению использует периодическое

изменение электрополярности электродов на противоположную для изменения на противоположное направления течения жидкости, вызванное электроосмосом, и электромиграционного движения загрязняющих ионов, рецикл электроосмотического потока или утилизирует грунтовые воды из источников, расположенных за пределами подлежащего обработке загрязненного участка почвы. Было обнаружено, что периодическое изменение направления потока на противоположное сводит к минимуму такое явление, как высыхание почвы, связанное с длительным процессом электроосмоса. Эта простая схема течения "назад-вперед" также обеспечивает многократное пропускание жидкости через загрязненную почву, при этом каждый раз из почвы извлекаются дополнительные загрязняющие вещества и доставляются в зоны очистки. Также было обнаружено, что рецикл электроосмотического потока, т.е. воды, также способствует сведению к минимуму высушивания почвы, связанного с длительным процессом электроосмоса.

В способе по изобретению, в котором в загрязненный участок почвы добавляют содержащую воду жидкость из внешнего источника, эту жидкость можно добавлять через открытый электрод или в другом месте в пределах загрязненного участка почвы. Открытый электрод представляет собой электрод, который пропускает протекающую жидкость, например воду. Открытый электрод может сам иметь перфорированную или пористую структуру, как, например, электропроводящие стержни, трубы или гранулированная среда, что обеспечивает вход и выход жидкости; открытый электрод также может не быть перфорированным, но при этом помещенным в перфорированный контейнер. Поступающая из внешнего источника жидкость может также содержать поверхностно-активные вещества для десорбции загрязняющих веществ из почвы. Такие технологические приемы, как изменение направления движения потока на противоположное или рецикл электроосмотического потока, можно также использовать в способе по изобретению, в котором в загрязненный участок почвы подают жидкость.

Из загрязненного участка почвы периодически берут пробы грунта, например колонку грунта, и исследуют грунт для определения снижения уровня загрязняющих веществ в почве до приемлемого уровня. Когда анализ пробы грунта показывает, что уровень загрязнения снизился до или ниже приемлемого уровня, работу способа по изобретению останавливают.

Формула изобретения:

1. Способ восстановления in situ почвы, включающий: (а) введение в загрязненный участок почвы мере по меньшей мере одного кометаболита для обработки загрязняющих веществ в загрязненном участке почвы, где источником указанного по меньшей мере одного кометаболита является по меньшей мере одна корневая зона, расположенная в пределах указанного загрязненного участка почвы, где каждая указанная корневая зона содержит корневую систему множества растений, способных к высвобождению указанного по меньшей мере одного

кометаболита, и (b) передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где указанный первый электрод размещают на первом конце указанного загрязненного участка почвы, а указанный второй электрод размещают на противоположном конце указанного загрязненного участка почвы (1) с тем, чтобы вызвать электроосмотический поток от указанного второго электрода к указанному первому электроду, (2) с тем, чтобы вызвать электромиграционное движение загрязняющих ионов в направлении противоположно заряженного электрода, или (3) с тем, чтобы вызвать электроосмотический поток от указанного второго электрода к указанному первому электроду и электромиграционное движение загрязняющих ионов в направлении противоположно заряженного электрода.

2. Способ по п. 1, в котором указанный постоянный электрический ток (b) вызывает электроосмотический поток от указанного второго электрода к указанному первому электроду.

3. Способ по п. 1, дополнительно включающий (с) периодическое изменение на противоположную полярности указанных первого и второго электродов для изменения на противоположное направления движения указанных загрязняющих веществ через указанный загрязненный участок почвы.

4. Способ по п. 1, дополнительно включающий (с) рецикл воды из указанного электроосмотического потока в направлении от указанного первого электрода к указанному второму электроду.

5. Способ по п. 1, дополнительно включающий (с) периодическое изменение на противоположную полярности указанных первого и второго электродов для изменения на противоположное направления движения указанных загрязняющих веществ через указанный загрязненный участок почвы и рецикл воды из указанного электроосмотического потока в направлении от указанного первого электрода к указанному второму электроду.

6. Способ по п. 1, дополнительно включающий (с) подачу первой жидкости, содержащей воду, в указанный загрязненный участок почвы, где указанный постоянный электрический ток вызывает течение первой жидкости под действием электроосмоса в направлении от указанного второго электрода к указанному первому электроду.

7. Способ по п. 1, дополнительно включающий (d) (1) периодическое изменение на противоположную полярности указанных первого и второго электродов для изменения на противоположное направления движения указанных загрязняющих веществ через указанный загрязненный участок почвы, (2) рецикл воды из указанного электроосмотического потока от указанного первого электрода к указанному второму электроду, или (3) периодическое изменение на противоположную полярности указанных первого и второго электродов для изменения на противоположное направления движения указанных загрязняющих веществ через указанный загрязненный участок почвы и рецикл воды из указанного

электроосмотического потока в направлении, противоположном указанному электроосмотическому потоку.

8. Способ по п. 1, в котором указанным загрязняющим веществом является трудноразлагаемое органическое соединение.

9. Способ по п. 8, в котором указанное трудноразлагаемое органическое соединение разлагается под действием микроорганизма, который использует указанный кометаболит.

10. Способ по п. 9, в котором указанный микроорганизм является микроорганизмом, естественно существующим в указанном загрязненном участке почвы.

11. Способ по п. 8, в котором указанное трудноразлагаемое органическое соединение выбирают из группы, состоящей из полихлорированных бифенильных соединений, полиароматических углеводородов и диоксиновых соединений.

12. Способ по п. 1, в котором указанный первый электрод размещают на поверхности загрязненного участка почвы, а указанный второй электрод размещают на глубине указанного загрязненного участка почвы.

13. Способ по п. 12, в котором указанный второй электрод включает трещину, содержащую графит или смесь графита и расклинивающий наполнитель, причем трещину образуют инъектированием вызывающей растрескивание жидкости, содержащей смесь графита и расклинивающий наполнитель или графит, через второе отверстие скважины при скорости и давлении, достаточных для образования трещины.

14. Способ по п. 1, в котором указанная почва является глинистой или илистой почвой.

15. Способ по п. 1, в котором указанный способ работает в прерывном режиме.

16. Способ по п. 15, в котором передачу постоянного электрического тока осуществляют в прерывном режиме.

17. Способ восстановления in situ почвы, включающий: (а) передачу постоянного электрического тока через загрязненный участок почвы между первым электродом и вторым электродом, имеющими противоположные заряды, где указанный первый электрод размещают на первом конце указанного загрязненного участка почвы, а второй электрод размещают на противоположном конце указанного загрязненного участка почвы (1) с тем, чтобы вызвать электроосмотический поток от указанного второго электрода к указанному первому электроду, (2) с тем, чтобы вызвать электромиграционное движение загрязняющих ионов в направлении противоположно заряженного электрода, или (3) с тем, чтобы вызвать электроосмотический поток от указанного второго электрода к указанному первому электроду и электромиграционное движение загрязняющих ионов в направлении противоположно заряженного электрода, где указанный загрязненный участок почвы содержит по меньшей мере одну корневую зону, содержащую микроорганизмы и кометаболиты, где каждая указанная корневая зона содержит корневую систему множества растений, которая высвобождает кометаболиты для очистки загрязняющих веществ в указанном загрязненном участке

почвы, и (b) периодическое изменение на противоположную полярности указанных первого и второго электродов для изменения на противоположное движения указанных загрязняющих веществ через указанный загрязненный участок почвы.

18. Способ по п. 17, дополнительно включающий (d) рецикл воды из указанного электроосмотического потока в направлении от первого электрода ко второму электроду.

19. Способ по п. 17, в котором указанное загрязняющее вещество представляет трудноразлагаемое органическое соединение.

20. Способ по п. 19, в котором указанное трудноразлагаемое органическое соединение разлагается микроорганизмом, который

использует указанный кометаболит.

21. Способ по п. 20, в котором указанный микроорганизм является микроорганизмом, естественно существующим в указанном загрязненном участке почвы.

22. Способ по п. 19, в котором указанное трудноразлагаемое органическое соединение выбирают из группы, состоящей из полихлорированных бифенильных соединений, полиароматических углеводородов и диоксиновых соединений.

23. Способ по п. 17, в котором указанный способ работает в прерывном режиме.

24. Способ по п. 23, в котором указанный постоянный электрический ток передают в прерывном режиме.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60