

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ПРОФИЛИ
КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГРУНТА

© 2022 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, Н. Ю. Ковалева¹,
Н. А. Сахарова¹, О. В. Шаповалова¹, А. В. Рошин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020;

после доработки 10.11.2020;

принята в печать 20.10.2021

Разработан эмпирический математический метод исследования пространственно-временных профилей (ПВП) концентраций загрязняющих веществ в почвах (грунтах) в процессе их электрокинетической ремедиации (ЭКР). Для математического описания ПВП концентраций предложено использовать базовую монотонную экспоненциальную (либо логистическую) функцию, обладающую асимптотическими свойствами одновременно по пространственной, x , и временной, t , координатам, с добавлением отдельных корректирующих функций, учитывающих наблюдаемые в эксперименте отклонения от монотонности (экстремумы, точки перегиба и пр.). В рамках пробного приближения в качестве таких корректирующих функций использовалась сумма двумерных гауссовых функций. Выведена общая математическая формула, описывающая ПВП. Для демонстрации возможностей разработанного метода с помощью этой формулы были обработаны опубликованные экспериментальные данные по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов. Установлено, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов анализа ЭКР на основе разработанного подхода.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, электрокинетическая ремедиация почв, двумерная гауссова функция, очистка грунта, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0207401X22070093

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрокинетическая ремедиация (ЭКР) на протяжении многих лет продолжает оставаться одной из наиболее востребованных эколого-восстановительных технологий, предназначенных для удаления тяжелых металлов, радионуклидов, органических соединений и прочих загрязнителей из водонасыщенных и ненасыщенных грунтов и почв [1–7]. Главными причинами повышенного интереса к данной технологии являются ее техническая простота, малозатратность и высокая эффективность.

Электрокинетическая ремедиация связана с перемещением находящихся в грунтах загрязняющих веществ (ЗВ) в результате приложения постоянного электрического напряжения между парой электродов, имплантированных в грунт по обеим сторонам загрязненного участка. Известно несколько механизмов направленного движения заряженных и нейтральных частиц в грунтах и почвах: электроос-

мос [8, 9], электромиграция [10], электрофорез [11] и диффузия [12]. Процесс может быть интенсифицирован посредством удаления ЗВ, накапливающихся в ходе их дрейфа вблизи электродов, с использованием следующих методов: электролитического осаждения [13]; гидродинамической откачки или сифонирования электролита, содержащего ЗВ, скапливающегося вблизи электродов [14–16]; адсорбции [17]; комплексообразования с ионообменными смолами [18]; введения в электродные отсеки нетоксичных “очищающих” растворов с химическими реагентами, нейтрализующими ЗВ [19] и др. Важнейшей характеристикой процесса ЭКР является концентрация ЗВ в грунте, $C(x,t)$, мг/кг, зависящая от координаты x (см) точки ее измерения, например относительно анода, и времени t (сут) – пространственно-временной профиль (ПВП) концентраций ЗВ.

Теоретически, согласно модели Пуассона–Нернста–Планка (Poisson–Nernst–Planck) [6, 20],

ПВП $C_i(x,t)$ для i -го компонента ЗВ при выполнении определенных граничных условий описыва-

ется системой связанных дифференциальных и алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}, \\ J_i = \underbrace{-k_e C_i(x,t) \frac{\partial E}{\partial x}}_{\text{Электроосмос}} + \underbrace{-u_i^{ef} C_i(x,t) \frac{\partial E}{\partial x}}_{\text{Электромиграция}} - \underbrace{D_i^{ef} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}}_{\text{Диффузия}} - \underbrace{k_h C_i(x,t) \frac{\partial h}{\partial x}}_{\text{Гидравлика}}, \end{cases} \quad (1)$$

где $i = 1, 2, \dots, N_k$, N_k – число типов химических частиц; J_i , моль/м² · с – в одномерном приближении массовый поток химических частиц i -го типа через единицу площади сечения пористой среды под действием электрического, химического и гидравлического градиентов; k_e , м²/В · с – коэффициент электроосмотической проницаемости; E [В] – электрический потенциал; $C_i(x,t)$, моль/м³ – молярная концентрация i -го компонента; x , м – пространственная координата; u_i^{ef} , м²/В · с – эффективный коэффициент подвижности ионов i -го типа; D_i^{ef} , м²/с – эффективный коэффициент диффузии ионов i -го типа; k_h , м/с – гидравлическая проводимость; h , м – гидравлический напор. В правой части выражения (1) для J_i отмечены слагаемые, ответственные за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости в процессе ЭКР.

Как нами уже отмечалось ранее [6], система уравнений (1), учитывающая все вышеперечисленные механизмы процесса ЭКР, чрезвычайно сложна, и ее решение, даже в численном виде, затруднено из-за трудоемкости вычислений и неопределенности исходных данных, необходимых для корректной формулировки граничных условий. Вместе с тем, как правило, для практического применения нет необходимости в таком чисто теоретическом рассмотрении процесса ремедиации. Чаще всего исследователю достаточно на основе результатов небольшого числа предварительных экспериментальных измерений определить зависимость тех или иных параметров процесса от исходных независимых переменных, например зависимость концентрации ЗВ от координат точек ее измерения в зоне очистки и текущего времени (т.е. ПВП), экстраполировав ее на достаточно широкий диапазон их изменения.

Для этого следует предложить аппроксимирующую функцию, которая эмпирически достаточно хорошо описывает экспериментальный ПВП. В работе [6] в качестве такой функции нами был предложен степенной ряд. В частности, ПВП концентраций грунты в процессе ЭКР загрязненной ею почвы удалось удовлетворительно описать с помощью полинома 7-й степени. Однако аппроксимация степенным рядом имеет свои недостатки,

главный из которых – невозможность экстраполяции ее результатов на более широкий диапазон площади очищаемой поверхности и более длительный временной интервал из-за слабой предсказуемости асимптотического поведения степенного ряда. Кроме того, число подгоняемых параметров при аппроксимации степенным рядом слишком велико (для полинома 7-й степени оно равно 36). Это обстоятельство заставило нас искать для описания ПВП концентраций загрязняющих веществ в ходе ЭКР грунтов другие типы функций.

Настоящая статья посвящена описанию эмпирического метода определения функции ПВП концентраций загрязняющих веществ в процессе ЭКР почв и грунтов с предсказуемым асимптотическим поведением. Применение метода продемонстрировано на примере ЭКР грунта, загрязненного тяжелыми металлами.

2. ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ ПВП КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЭКР

При выборе вида функции для описания ПВП $C(x,t)$ основным критерием было ее соответствие особенностям поведения ПВП, наблюдаемым в эксперименте. Во-первых, для определенности, не ограничивая общности дальнейших рассуждений, можно предположить, что в самом начале процесса ЭКР (при $t \approx 0$) концентрация загрязняющих веществ C_0 (мг/кг) практически одинакова на всей площади загрязненной поверхности ($C(x,t) \approx C_0$). Во-вторых, поведение функции, описывающей ПВП, асимптотическое по обоим аргументам, т.е. $C(x,t) \rightarrow 0$ как при $t \rightarrow \infty$, так и при $x \rightarrow L$ (для отрицательных ионов) или $x \rightarrow 0$ (для положительных ионов), где L (см) – расстояние между анодом и катодом. В-третьих, функция $C(x,t)$ на всем интервале ее определения является убывающей (или возрастающей) и, возможно, содержащей точки перегиба и/или экстремумы.

Таким критериям поведения удовлетворяет базовая экспоненциальная (либо логистическая) функция с отдельными корректирующими добавками. Проиллюстрируем сказанное, приведя в качестве примера несколько шагов построения функции экспоненциального типа, предназначенной

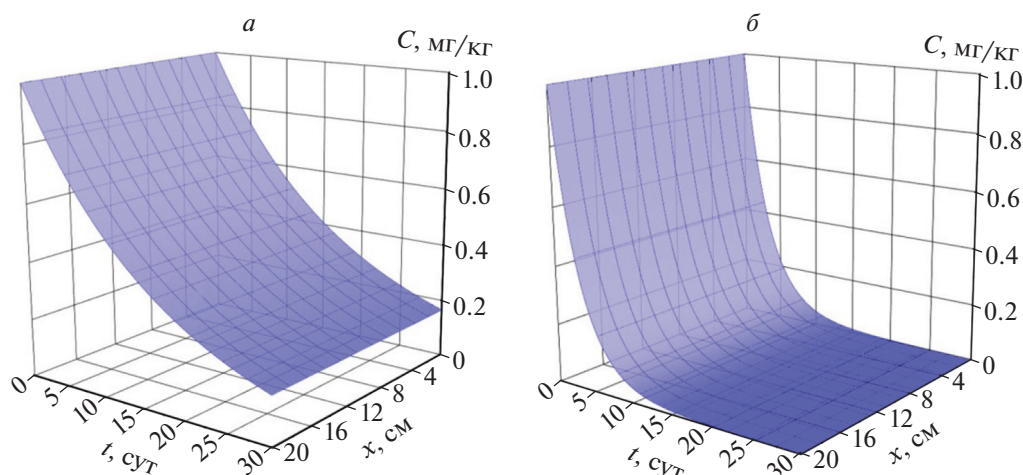


Рис. 1. Базовые функции ПВП $C(x,t)$ с асимптотическим поведением по временной координате t , рассчитанные по формуле (2) при условных значениях параметров: $a - C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.06$ сут⁻¹, $t_0 = 0$ сут; $b - C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.3$ сут⁻¹, $t_0 = 0$ сут.

для описания ПВП, наблюдаемого в процессе электрокинетической очистки грунта от ЗВ.

Шаг 1. Создание базовой функции с асимптотическим поведением только по временной координате t

Функция имеет вид

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0)\}, \quad (2)$$

где k_t (сут⁻¹) – эффективная константа скорости удаления ЗВ из грунта, t_0 (сут) – коэффициент, характеризующий расположение функции вдоль оси t .

Поверхности, рассчитанные с помощью формулы (2) с использованием произвольных коэффициентов, показаны на рис. 1. Поверхностно-временной профиль, показанный на рис. 1б, соответствует гипотетической ЭКР грунта со значительно более высокой скоростью удаления ЗВ по сравнению с показанным на рис. 1а. На рис. 1б концентрация ЗВ падает практически до нуля за ~20 сут ЭКР, тогда как на рис. 1а наблюдается падение концентрации за 30 сут только до ~20% от ее исходного значения. Вместе с тем очевидно, что функция (2), не зависящая от пространственной координаты, не описывает реального процесса, и требуется ее дальнейшая модификация.

Шаг 2. Модификация базовой функции с приданием ей асимптотических свойств одновременно по пространственной, x , и временной, t координатам

Модифицированная функция, в зависимости от начального расположения точки отсчета пространственной координаты относительно электродов и связанного с этим удобства расчета концентрации отрицательных или положительных ионов, может принимать различный вид:

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(x - x_0)\}, \quad (3)$$

или

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)\}, \quad (4)$$

где поправки $k_{xt}(t - t_0)(x - x_0)$ или $k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)$ к показателю экспоненты обеспечивают асимптотическое поведение функции $C(x,t)$ по пространственной координате x ; k_{xt} (см⁻¹ · сут⁻¹) – коэффициент (постоянная величина), описывающий “крутизну” изменения концентрации ЗВ в зависимости от пространственной координаты x в текущий момент времени t ; x_0 – коэффициент, характеризующий расположение функции $C(x,t)$ вдоль оси x . Формально в выражениях (3) или (4) “пространственный” аргумент $(x - x_0)$ умножается на “коэффициент” $k_{xt}(t - t_0)$, линейно зависящий от текущего времени, причем в начале эксперимента он очевидно, равен нулю.

Поверхности, рассчитанные с помощью формул (3) и (4) с использованием произвольных параметров, показаны на рис. 2а и б. Сравнивая поверхности, показанные на этих рисунках, и предположив, что в точках $x = 0$ и 20 см находятся соответственно анод и катод, можно сделать вывод о том, что для исследования ремедиации грунтов, загрязненных металлами (положительными ионами), удобнее пользоваться соотношением (4) – (ионы накапливаются на катоде (на рис. 2б показано стрелкой), а в случае очистки от отрицательных ионов более подходящим является соотношение (3) – увеличивается концентрация ионов на аноде (на рис. 2а показано стрелкой). В настоящей статье основной акцент сделан на исследовании очистки грунтов от положительных ионов и, следовательно, в дальнейшем в ходе расчетов используется соотношение (4).

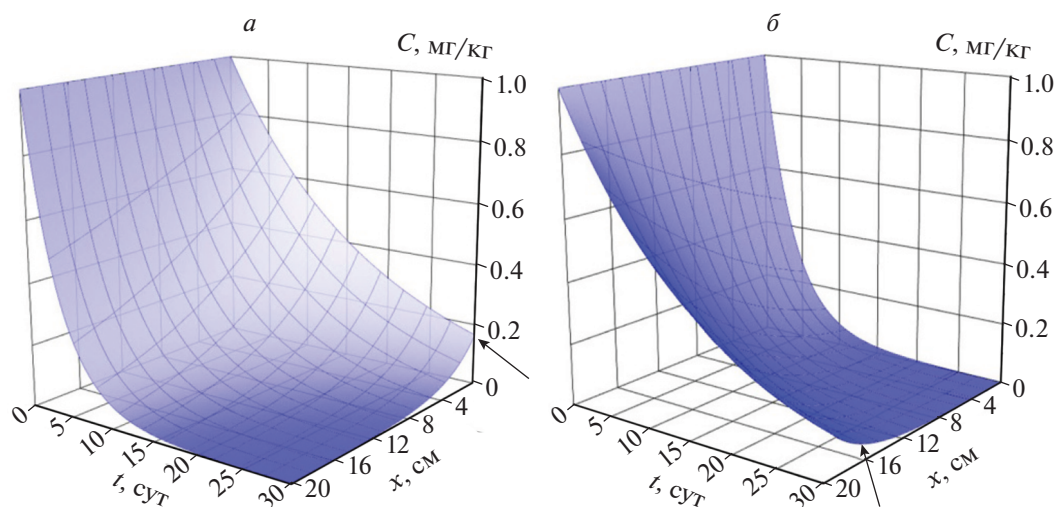


Рис. 2. Модифицированные базовые функции ПВП: *а* – функция $C(x,t)$, рассчитанная по формуле (3) со следующими значениями параметров: $C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.06$ сут $^{-1}$, $k_{xt} = 0.01$ см $^{-1}$ · сут $^{-1}$, $t_0 = 0$ сут, $x_0 = 0$ см; *б* – функция $C(x,t)$, рассчитанная по формуле (4) при: $C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.06$ сут $^{-1}$, $k_{xt} = 0.01$ см $^{-1}$ · сут $^{-1}$, $t_0 = 0$ сут, $x_0 = 0$ см, $L = 20$ см.

На рис. 3 приведены диаграммы, показывающие “грязные” (заштрихованные) участки на пространственно-временной плоскости (x,t) , на которых концентрации загрязняющих веществ $C(x,t)$ превышают условные величины их ПДК в почве, $C_{m.p.1}$ (мг/кг): 1 – 0.01 и 2 – 0.07. Диаграммы рассчитывались с помощью формулы для неявной функции:

$$F(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\} - C_{m.p.1} = 0. \quad (5)$$

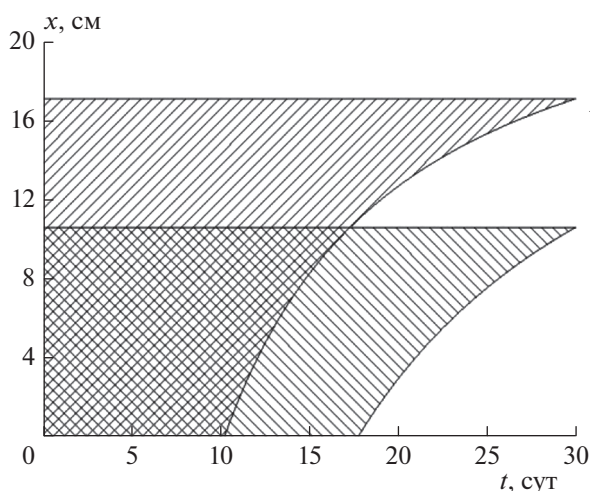


Рис. 3. Диаграммы участков координатной плоскости (x,t) , рассчитанные с помощью формулы (5), на которых функция $C(x,t)$, изображенная на рис. 2б в виде поверхности (концентрация ЗВ), превышает значения $C_{m.p.1}$ (мг/кг): 1 – 0.01, 2 – 0.07; $C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.06$ сут $^{-1}$, $k_{xt} = 0.01$ см $^{-1}$ · сут $^{-1}$, $t_0 = 0$ сут, $x_0 = 0$ см, $L = 20$ см.

Поверхность диаграммы на рис. 3, расположенная справа от кривых линий, соответствует “чистым” участкам почвы, причем критерием “чистоты” является уровень ПДК, задаваемый величиной $C_{m.p.1}$. Из этого рисунка видно, что большим величинам ПДК соответствует большая площадь поверхности.

Если сравнить базовую функцию ПВП на рис. 1а с функциями, представленными на рис. 2а и б, то можно отметить, что соответствующие зависимости $C(0,t)$ и $C(L,t)$, показанные на этих рисунках, совпадают и модификация базовой функции сводится к асимптотическому стремлению $C(x,t)$ к нулю одновременно по двум независимым координатам – x и t . Именно такое монотонное поведение базовых функций $C(x,t)$ наблюдается как в теории [21, 22], так и в эксперименте [23]. Отклонение от монотонности зависимостей проявляется прежде всего в виде появления отдельных пиков или точек перегиба. Опишем в качестве примера такого отклонения вид функции $C(x,t)$, содержащей гауссов пик.

Шаг 3. Создание двумерной гауссовой функции

Гауссова функция, описывающая двумерный гауссов пик с произвольным поворотом вокруг “вертикальной оси”, проходящей через его максимум, имеет вид

$$C(x,t) = C_g \times \exp\left\{-k_{gx} [(L-x-x_g) \cos\alpha - (t-t_g) \sin\alpha]^2 - k_{gt} [(L-x-x_g) \sin\alpha + (t-t_g) \cos\alpha]^2\right\}, \quad (6)$$

где C_g (мг/кг) – концентрация ЗВ в максимуме двумерной гауссовой функции; k_{gx} (см $^{-1}$) и k_{gt} (сут $^{-1}$) –

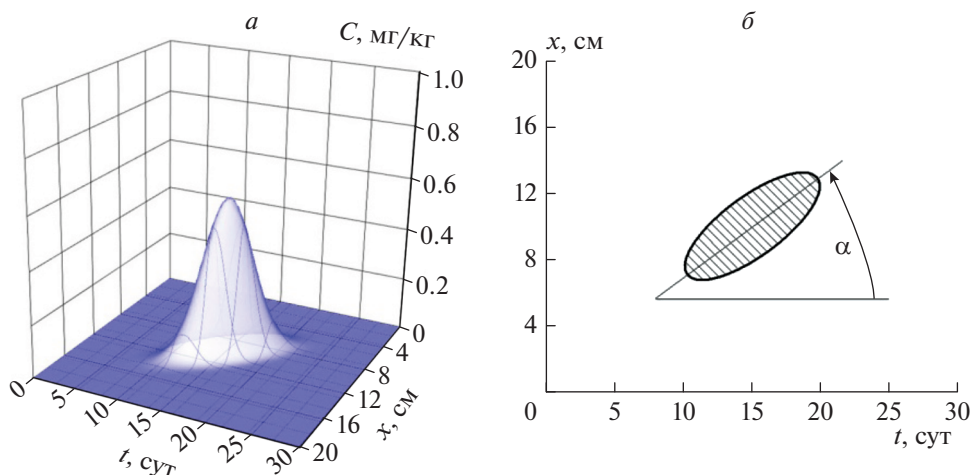


Рис. 4. Двумерная гауссова функция: *a* – трехмерное изображение пика, рассчитанного по формуле (6) при $C_g = 0.6$ мг/кг, $k_{gx} = 0.7$ см⁻¹, $k_{gt} = 0.08$ сут⁻¹, $x_g = 10$ см, $t_g = 15$ сут, $\alpha = \pi/6$ рад; *b* – диаграмма участка координатной плоскости (x,t) , рассчитанная с помощью формулы (7), на котором функция $C(x,t)$, изображенная слева (концентрация ЗВ), превышает условное значение $C_{m.p.2} = 0.01$ мг/кг.

константы, характеризующие “крутизну” гауссова пика в направлении координат x и t , соответственно; x_g (см) и t_g (сут) – параметры, описывающие положение точки проекции максимума гауссового пика на координатную плоскость (x,t) ; α – угол между “осью” проекции на плоскость (x,t) гауссового пика в направлении координаты x и осью системы координат t (см. рис. 4б).

Для расчета диаграммы участка координатной плоскости (x,t) , на котором функция $C(x,t)$, определяемая формулой (6), превышает условное значение $C_{m.p.2} = 0.01$ мг/кг, использовалась формула для неявной функции:

$$F(x,t) = C_g \exp\{-k_{gx}[(L-x-x_g)\cos\alpha - (t-t_g)\sin\alpha]^2 - k_{gt}[(L-x-x_g)\sin\alpha + (t-t_g)\cos\alpha]^2\} - C_{m.p.2} = 0, \quad (7)$$

где $C_{m.p.2}$ (мг/кг) – ПДК загрязняющих веществ в грунте. Трехмерное изображение пика, рассчитанное с помощью формулы (6) с использованием произвольных параметров, и полученная с использованием формулы (7) диаграмма участка координатной плоскости (x,t) , на котором функция $C(x,t)$ превышает условное значение $C_{m.p.2} = 0.01$ мг/кг, показаны на рис. 4.

Шаг 4. Создание двумерной асимптотической функции с добавочным максимумом гауссова типа

Данная функция, с помощью которой можно описать ПВП для широкого круга экспериментов, является простой суммой функций, описываемых уравнениями (4) и (6):

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\} + C_g \exp\{-k_{gx}[(L-x-x_g)\cos\alpha - (t-t_g)\sin\alpha]^2 - k_{gt}[(L-x-x_g)\sin\alpha + (t-t_g)\cos\alpha]^2\}. \quad (8)$$

Диаграмма участка на координатной плоскости (x,t) , на котором концентрации загрязняющих веществ $C(x,t)$ превышают условную величину ПДК в грунте, $C_{m.p.2}$ (мг/кг), рассчитывалась с помощью формулы для неявной функции:

$$F(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\} + C_g \exp\{-k_{gx}[(L-x-x_g)\cos\alpha - (t-t_g)\sin\alpha]^2 - k_{gt}[(L-x-x_g)\sin\alpha + (t-t_g)\cos\alpha]^2\} - C_{m.p.2} = 0. \quad (9)$$

На рис. 5 показаны поверхность, рассчитанная с помощью функции (8), и диаграмма участка координатной плоскости (x,t) , определенная с использованием соотношения (9), на котором концентрация загрязняющих веществ $C(x,t)$ превышает условное значение $C_{m.p.2} = 0.2$ мг/кг.

Описанный в данном разделе статьи эмпирический метод был использован в качестве примера построения и исследования ПВП концентраций загрязняющих веществ при ЭКР грунтов (почв), загрязненных свинцом и кадмием, по данным [24].

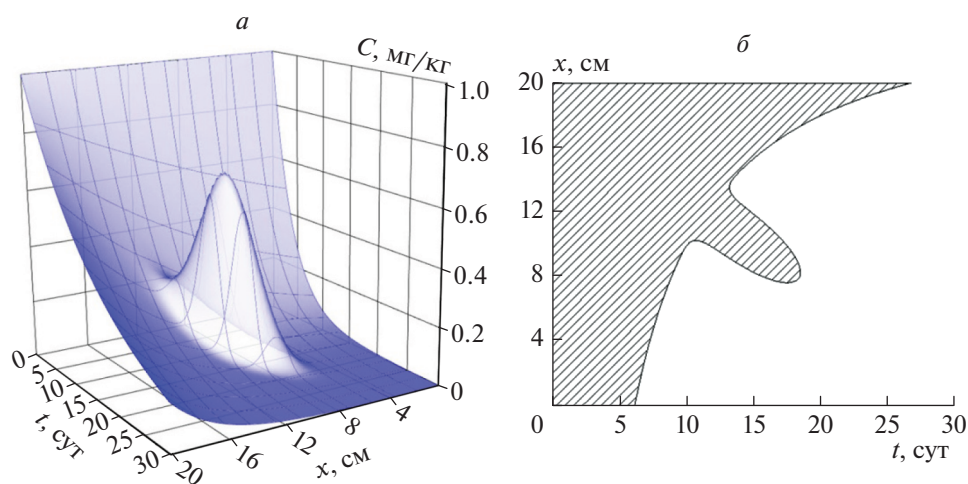


Рис. 5. Двумерная асимптотическая функция с добавочным максимумом гауссова типа: *a* – трехмерное изображение поверхности, рассчитанной по формуле (8) при условных значениях параметров; $C_0 = 1$ мг/кг, $k_t = 0.06$ сут $^{-1}$, $k_{xt} = 0.01$ см $^{-1}$ · сут $^{-1}$, $t_0 = 0$ сут, $x_0 = 0$ см, $C_g = 0.6$ мг/кг, $k_{gx} = 0.7$ см $^{-1}$, $k_{gt} = 0.08$ сут $^{-1}$, $x_g = 10$ см, $t_g = 15$ сут, $L = 20$ см, $\alpha = \pi/6$ рад; *b* – диаграмма участка координатной плоскости (x, t), рассчитанная с помощью (9), на котором функция $C(x, t)$, изображенная слева (концентрация ЗВ), превышает условное значение $C_{m.p.2} = 0.2$ мг/кг.

3. РАСЧЕТ ПВП КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ЭКР ГРУНТОВ

Для демонстрации возможностей разработанного метода мы выбрали опубликованные экспериментальные данные [24] по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов. Такой выбор не ограничивает общности полученных результатов, так как за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости в процессе ЭКР ответственны электромиграция, диффузия, электроосмос, гидравлика, электролиз воды и другие процессы, и поэтому в ходе ЭКР возможно удаление как неполярных органических, так и ионных загрязнителей.

На рис. 6 точками представлены экспериментальные данные [24] (пересчитанные в единицы измерения, используемые в настоящей статье), описывающие зависимости концентраций примесей Pb и Cd в почвах от расстояния точки измерения до анода и от времени, полученные в лабораторных условиях в испытательной ячейке, подключенной к источнику постоянного напряжения. Конкретно в работе [24] исследовались каолиновые почвы, искусственно загрязненные растворами $Pb(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$ до уровня начальной концентрации C_0 , равной 391 и 367 мг/кг соответственно. Для обоих загрязнителей в анодном и катодном отсеках лабораторной установки в качестве анолита и католита использовались растворы в воде 0.005 н и 0.5 н H_2SO_4 соответственно.

С помощью экспериментальных данных, показанных на рис. 6, нами были построены ПВП кон-

центраций ЗВ, изображенные в виде трехмерных поверхностей на рис. 7. Для теоретического описания ПВП с учетом сказанного в предыдущем разделе статьи была предложена функция, представляющая собой сумму модифицированной базовой асимптотической функции (4) и функций, описывающих добавочные особенности поведения ПВП (экстремумы, точки перегиба и пр.), не подпадающие под описание функцией (4).

В настоящей статье в качестве такой “добавочной функции” мы предложили как пробное приближение сумму двумерных гауссовых пиков, таких, как и представленный выше в виде функции (6). Конкретно для математического описания ПВП концентраций ЗВ мы предложили следующую функцию:

$$C(x, t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0) \times (L - x + x_0)\} + \sum_{i=1}^N C_{gi} \exp\{-k_{gxi}[(L - x - x_{gi}) \cos \alpha_i - (t - t_{gi}) \sin \alpha_i]^2 - k_{gti}[(L - x - x_{gi}) \sin \alpha_i + (t - t_{gi}) \cos \alpha_i]^2\}, \quad (10)$$

где N – общее количество “добавочных” двумерных гауссовых пиков, i – индекс нумерации, C_{gi} , k_{gxi} , k_{gti} , x_{gi} , t_{gi} , α_i – аналоги определенных выше параметров функций ПВП с добавлением индекса нумерации “ i ”.

Первое слагаемое в (10) описывает модифицированную базовую асимптотическую функцию, а второе слагаемое под знаком оператора суммы – “добавочные” функции. Ниже мы рассмотрим

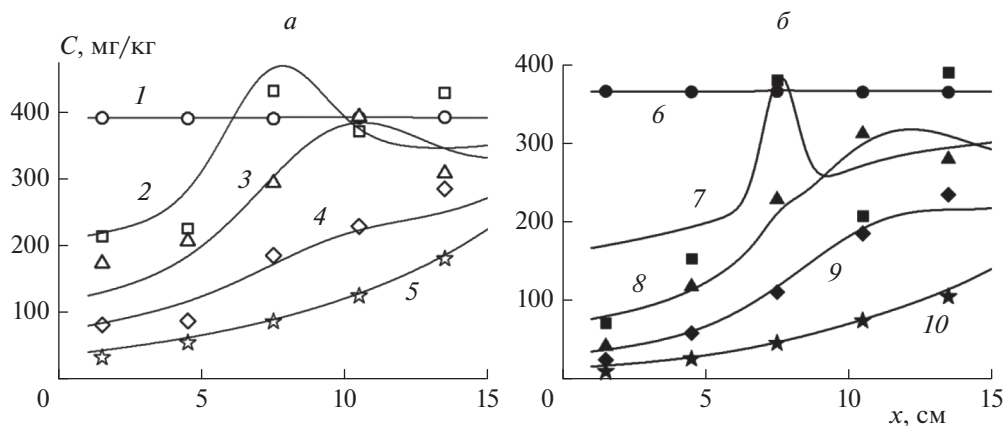


Рис. 6. Экспериментальная зависимость концентрации примесей тяжелых металлов $C(x,t)$ в почве от расстояния x между точкой измерения и анодом и от времени измерения t в испытательной ячейке [24]: *a* – примеси свинца; время t (сут): 1 (○) – 0, 2 (□) – 1, 3 (△) – 2, 4 (◇) – 3, 5 (☆) – 4; *б* – примеси кадмия, время t (сут): 6 (●) – 0, 7 (■) – 1, 8 (▲) – 2, 9 (◆) – 3, 10 (★) – 4.

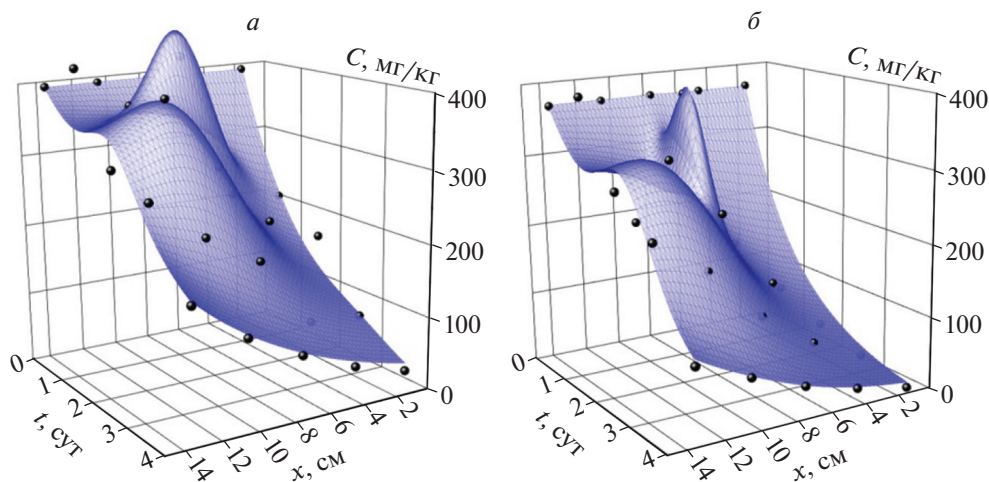


Рис. 7. Пространственно-временные профили концентраций свинца (*a*) и кадмия (*б*). Аппроксимация экспериментальных данных [24], показанных на рис. 6, проводилась с помощью формулы (10).

вклад каждого из этих слагаемых в общую картину математического описания ПВП концентраций ЗВ. Параметры функций определялись путем их подгонки к оптимальным значениям в ходе аппроксимации по нелинейному методу наименьших квадратов Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt).

Построение ПВП, показанное на рис. 7, осуществлялось следующим образом. Сначала на основе формулы (4) была построена модифицированная базовая асимптотическая функция. Для этого наборы из экспериментальных точек, соответствующие экспериментам при $t_0 = 0$ и 4 сут (точки 1 и 5 для свинца и 6 и 10 для кадмия, представленные на рис. 6), были аппроксимированы теоретической зависимостью (4) с помощью под-

гонки ее параметров вышеупомянутым методом. Определенные в ходе подгонки параметры из формулы (4) приведены в табл. 1, а рассчитанные с ее помощью базовые поверхности показаны на рис. 8. Качество аппроксимации оказалось довольно высоким: коэффициенты детерминации R^2 равны 0.99977 и 0.99937 для ПВП свинца и кадмия соответственно.

После построения базовой функции, задающей общий ход профиля, к уже определенному первому слагаемому функции (10) поочередно добавляются слагаемые, находящиеся под знаком оператора суммы и одновременно соответствующие им экспериментальные точки для аппроксимации: 2–4 для свинца и 7–9 для кадмия (см. рис. 6). Полученные окончательно в ходе такой процедуры пара-

Таблица 1. Значения параметров, входящих в формулы, описывающие ПВП концентраций ЗВ, определенные в процессе аппроксимации экспериментальных данных теоретическими зависимостями

Коэффициенты	Свинец		Кадмий	
	формула (4)	формула (10)	формула (4)	формула (10)
C_0	391.27	391.27	366.81	366.8
k_t	0.10028	0.10028	0.14757	0.1476
k_{xt}	0.03273	0.03273	0.03859	0.03859
x_0	1.22237	1.22237	2.5707	2.5707
t_0	0	0	0	0
L	15	15	15	15
C_{g1}	—	164.88	—	170
C_{g2}	—	163.22	—	155.507
C_{g3}	—	17.536	—	—
k_{gx1}	—	0.175	—	1.44135
k_{gx2}	—	0.059	—	0.05158
k_{gx3}	—	0.01	—	—
k_{gt1}	—	10	—	3.5234
k_{gt2}	—	1.2105	—	0.9866
k_{gt3}	—	0.9127	—	—
x_{g1}	—	7.5	—	7.40305
x_{g2}	—	5.1258	—	3.78
x_{g3}	—	11.07	—	—
t_{g1}	—	1	—	1.1677
t_{g2}	—	2	—	2.2593
t_{g3}	—	3	—	—
α_1	—	0	—	0
α_2	—	0	—	0
α_3	—	0	—	—
R^2	0.99977	0.95224	0.99937	0.92444

метры из формулы (10) приведены в табл. 1. Там же даны значения коэффициентов детерминации R^2 для всех процедур подгонки.

Отметим некоторые особенности представленных в табл. 1 данных. Во-первых, набор из пяти входящих сверху таблицы параметров, характеризующих поведение базовой функции, для формул (4) и (10) совпадает. Это указывает на то, что “добавочные функции” практически не влияют на поведение базовой основы ПВП. Во-вторых, для описания ПВП свинца требуется учет трех корректирующих добавок ($N = 3$), тогда как ПВП кадмия достаточно хорошо описывается базовой функцией с двумя добавками ($N = 2$): коэффициенты детерминации в обоих случаях $R^2 > 0.9$.

Качество аппроксимации ПВП концентраций свинца и кадмия с помощью формулы (10) на раз-

личных стадиях ЭКР может быть оценено из анализа описания этой формулой хода двумерных кривых зависимостей $C(x)$ при различных t . На рис. 6 показаны кривые, рассчитанные с использованием выражения (10); параметры, входящие в это выражение, взяты из табл. 1. Кривые 1 (6), 2 (7), 3 (8), 4 (9) и 5 (10) рассчитывались для времени ремедиации $t = 0, 1, 2, 3$ и 4 сут соответственно.

Как видно из рис. 6, кривые 1 (6) и 5 (10) описаны идеально, а кривые 3 (8) и 4 (9) — удовлетворительно. Что же касается кривых, описывающих экспериментальные точки, измеренные через 1 сут после начала эксперимента ($t = 1$), то зависимость концентрации свинца от x описана условно удовлетворительно, а такая же зависимость для кадмия — неудовлетворительно.

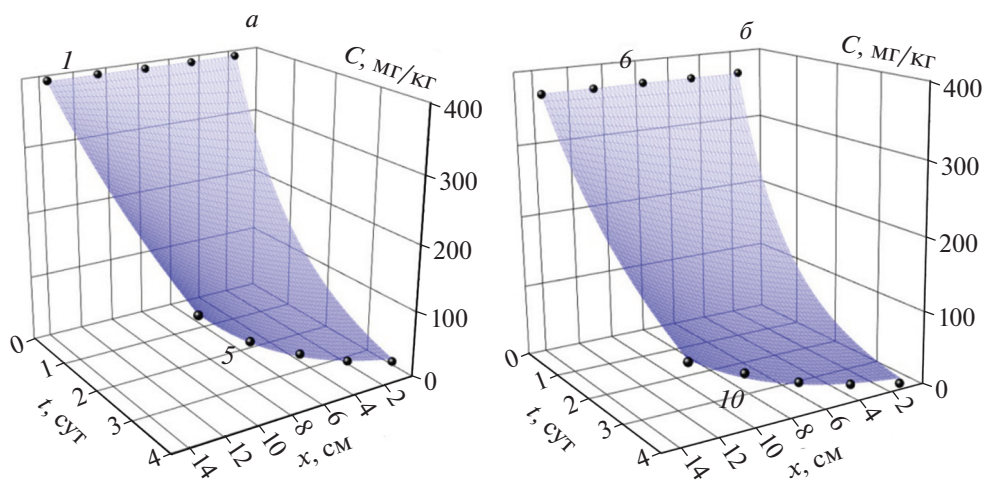


Рис. 8. Пространственно-временные профили концентраций модифицированной базовой асимптотической функции для свинца (а) и кадмия (б). Рассчитано путем аппроксимации экспериментальных точек 1 и 5 для свинца и 6 и 10 для кадмия (см. рис. 6). Аппроксимация экспериментальных данных [24] с помощью формулы (4).

Во всяком случае, можно констатировать, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов ЭКР на основе разработанного подхода.

Наблюдаемое ухудшение качества аппроксимации экспериментальных данных предложенной математической формулой в начальной стадии процесса ремедиации может быть объяснено неполной адекватностью используемых двумерных гауссовых функций в качестве корректирующих добавок. Как отмечалось выше, процесс ЭКР чрезвычайно сложный, поскольку несет в себе массу слагаемых, ответственных за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости. Поиск функций, адекватно описывающих эти механизмы, требует дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Разработан эмпирический математический метод исследования зависимости концентраций загрязняющих веществ в почвах (грунтах) в процессе их ЭКР от пространственной координаты и времени.

2. Для математического описания ПВП концентраций предложено использовать базовую монотонную экспоненциальную (либо логистическую) функцию, обладающую асимптотическими свойствами одновременно по пространственной, x , и временной, t , координатам, с добавлением отдельных корректирующих функций, учитывающих наблюдаемые в эксперименте отклонения от монотонности (экстремумы, точки перегиба и пр.).

3. В рамках пробного приближения в качестве таких корректирующих функций использовалась сумма двумерных гауссовых функций.

4. Выведена общая математическая формула, описывающая ПВП.

5. Для демонстрации возможностей разработанного метода с помощью этой формулы были обработаны опубликованные экспериментальные данные [24] по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов.

6. Установлено, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов анализа ЭКР на основе разработанного подхода.

7. Наблюдаемое ухудшение качества аппроксимации экспериментальных данных предложенной математической формулой на начальной стадии процесса ремедиации может быть объяснено неполной адекватностью используемых двумерных гауссовых функций в качестве корректирующих функциональных добавок. Данное обстоятельство объясняется тем, что процесс ЭКР чрезвычайно сложен, поскольку несет в себе массу слагаемых, ответственных за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости. Поиск функций, адекватно описывающих эти механизмы, требует дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания “Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами” FFZE-2022-0002 (регистрационный номер 1021051101696-3-1-1.4.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wuana R.A., Okieimen F.E. // ISRN Ecology. 2011. V. 2011. P. 1; <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
2. Alcántara M.T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M.A. // Geoderma. 2012. V. 173–174. P. 128; <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.009>
3. Annamalai S., Santhanam M., Sundaram M., Curras M.P. // Chemosphere. 2014. V. 117. P. 673; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.023>
4. Rosestolato D., Bagatin R., Ferro S. // Chem. Eng. J. 2015. V. 264. P. 16; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.074>
5. Yee-Sern Ng, Gupta B.S., Hashim M.A. // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 156. Pt. 2. P. 403; <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.029>
6. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 5; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17070081>
7. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясо-едов Б.Ф. // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11430>
8. Schultz D.S. // J. Hazard. Mater. 1997. V. 55. P. 81; [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00014-9)
9. Shapiro A.P., Probsteln R.F. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 283; <https://doi.org/10.1021/es00039a007>
10. Ibanez J.G., Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. № 5. P. 634; <https://doi.org/10.1021/ed075p634>
11. Tsai P., Huang C.-H., Lee E. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13481; <https://doi.org/10.1021/la203240b>
12. Alshawabkeh A.N., Acar Y.B. // J. Environ. Sci. Health. Pt. A. 1992. V. 27. № 7. P. 1835; <https://doi.org/10.1080/10934529209375828>
13. Acar Y.B., Galr R.J. Electrochemical decontamination of soils or slurries. US Patent 5137608, 1992; <http://www.freepatentsonline.com/5137608.pdf>
14. Dzenitis J.M. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. № 4. P. 1191; <https://doi.org/10.1021/es960707e>
15. Cherepy N.J., Wildenschild D. // Ibid. 2003. V. 37. P. 3024; <https://doi.org/10.1021/es026095h>
16. Probsteln R.F., Renaud P.C., Shapiro A.P. Electroosmosis techniques for Removing materials from soil. US Patent 5074986, 1991; <http://www.freepatentsonline.com/5074986.pdf>
17. Mu'azu N.D., Essa M.H., Lukman S. // Proceedings 14th Intern. Conf. Environmental Science and Technology. Rhodes, Greece, 2015, CEST2015_01331.
18. Ottosen L.M., Hansen H.K., Laursen S., Villumsen A. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 1711; <https://doi.org/10.1021/es9605883>
19. Probsteln R.F., Hicks R.E. // Science. 1993. V. 260. P. 498; <https://doi.org/10.1126/science.260.5107.498>
20. Liu W. // J. Differential Equations. 2009. V. 246. P. 428; <https://doi.org/10.1016/j.jde.2008.09.010>
21. Alshawabkeh A.N., Acar Y.B. // J. Geotech. Engrg. 1996. V. 122. P. 186; [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(186\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(186))
22. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., Parker R.A. // U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268. 1997. Report No. EPA/600/R-97/054.
23. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. // J. Geotech. Engrg. 1996. V. 122. P. 173; [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(173\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(173))
24. Kim S.-O., Moon S.-H., Kim K.-W. // Water, Air, Soil Pollut. 2001. V. 125. P. 259; <https://doi.org/10.1023/A:1005283001877>