

ЭМПИРИЧЕСКИЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ДЕКОНТАМИНАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2022 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, О. В. Шаповалова¹,
М. В. Дюбанов¹, А. М. Скрыльников¹, А. В. Роцин¹

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

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

Поступила в редакцию 15.12.2020;

после доработки 19.01.2021;

принята в печать 20.01.2021

Исследована электрокинетическая ремедиация почв, загрязненных кадмием и цинком. Измерены зависимости концентрации C_i загрязняющих веществ (ЗВ) в почве от координаты x_i точки ее измерения на поверхности (расстояния до анода) и от времени t_i : $C_i(x_i, t_i)$. Экспериментальные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ аппроксимированы разработанной нами ранее теоретической функцией двух переменных: $C(x, t)$ – пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ в почве в процессе ее ремедиации. Измеренные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ и соответствующие им рассчитанные теоретически поверхности представлены на рисунках в 3D-формате. Детально описана двухэтапная процедура аппроксимации, позволяющая избежать попадания в локальные минимумы ошибки расхождения между функцией $C(x, t)$ и наблюдаемыми экспериментальными величинами $C_i(x_i, t_i)$ и найти искомый глобальный минимум этой ошибки. Предложен способ расчета и для Cd и Zn рассчитаны кривые, описывающие границу между загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ соответственно больше и меньше их ориентировочно допустимых концентраций. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ориентировочно допустимой. Показано, что отсутствие отклонения от асимптотического поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях электрокинетической ремедиации почвы позволяет экстраполировать ход упомянутых выше кривых во времени и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы, не проводя дополнительных измерений. Экспериментальные зависимости концентраций ЗВ от координаты и времени и описывающие их теоретические кривые представлены также на рисунках в 2D-формате.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, электрокинетическая ремедиация почв, ориентировочно-допустимая концентрация, очистка грунта, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0207401X22090059

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрокинетическая ремедиация (ЭКР) загрязненных почв является бурно развивающейся технологией, доказавшей свои достоинства на примере самых разнообразных почв, в том числе с низкой проницаемостью [1–8]. Большая часть статей, опубликованных к настоящему времени, посвящена экспериментальным (в лабораторных условиях) и теоретическим исследованиям состава и структуры загрязненной почвы [9–11], распределения по пространственной координате и изменения во времени концентрации загрязняющих веществ (ЗВ), а также электрохимических параметров, таких как pH среды, электропровод-

ность и пр. Отметим, что двухпараметрическая зависимость концентрации ЗВ, $C(x, t)$, мг/кг, от координаты точки ее измерения на поверхности (расстояния от анода), x , см, и от времени t , мин, называемая пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ, является чрезвычайно важной характеристикой процесса ЭКР, и в настоящей статье мы уделим ей особое внимание. Накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал указывает на то, что в большинстве случаев ПВП может быть описан базовой экспоненциальной функцией, обладающей асимптотическими свойствами одновременно по пространственной, x , и временной, t , координа-

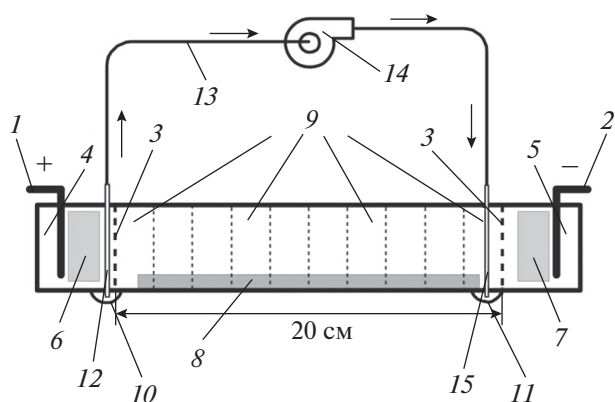


Рис. 1. Схема модифицированной электрокинетической установки для изучения деконтаминации почв, загрязненных тяжелыми металлами: 1 – анод, 2 – катод, 3 – полупроницаемые перегородки, 4 – анолитовая камера, 5 – католитовая камера, 6 и 7 – картриджи с анионом и катионом, 8 – накладка, 9 – заполненные почвой секции рабочей зоны, 10 – углубление в анолитовой камере, 11 – углубление перед католитовой камерой, 12 – трубка откачки дренажного раствора, 13 – байпасная линия, 14 – насос, 15 – трубка закачки дренажного раствора.

там, с некоторыми отклонениями от монотонности поведения на начальном и промежуточном временных интервалах [12].

В предыдущей статье [12] мы попытались математически описать ПВП, построенный на основе экспериментальных данных, почерпнутых из литературных источников [13]. К сожалению, число экспериментальных точек на пространственной шкале, представленных в опубликованных работах, не столь велико, как хотелось бы, в особенности в областях координат их немонотного поведения. В большинстве опубликованных работ это число не превышает 5, например в цитируемых выше работах оно равно: в [1, 2, 6, 7, 13] – 5, в [3] – 4, в [4] – 1. Столь малое количество точек не позволяет адекватно описать функцию $C(x, t)$, в особенности при малых значениях t .

Учитывая вышесказанное, мы решили поставить эксперименты по измерению функции $C(x, t)$ в 10-ти равноотстоящих точках пространственной координаты между анодом и катодом (20 см) и в 27 точках временной координаты (30 сут) с более кучной разбивкой в начале и середине временного интервала (одно измерение в сутки). Настоящая статья посвящена экспериментальному определению функции $C(x, t)$ для тяжелых металлов (Cd и Zn) и ее математическому описанию с помощью подхода предложенного в работе [12].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ И ЦИНКА ОТ ВРЕМЕНИ И КООРДИНАТЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКР ПОЧВЫ

Эксперимент был проведен на разработанной нами ранее установке, успешно использованной для исследования электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной ртутью [14]. Для удобства читателя схема этой установки приведена в этой статье и показана на рис. 1. Напомним назначение составляющих ее частей. Установка представляет собой короб прямоугольной формы длиной 30 см, с обеих сторон которого размещаются электроды – анод (1) и катод (2).

Приэлектродные отсеки отделены от рабочей зоны, содержащей образец испытуемой почвы, полупроницаемыми инертными перегородками 3 (бумажными фильтрами), которые предохраняют анолитовую (4) и католитовую (5) камеры от проникновения в них частиц почвы. В камеры, кроме электродов, помещены сменные картриджи с ионитами, селективными к находящимся в приэлектродном пространстве ионам. При этом картридж 6 в анолитовой камере заполняется сорбентом для анионных форм металлов, например сильноосновным анионом АВ-17-8чС, а картридж 7 в католитовой камере – сорбентом для катионных форм металлов, например сильноокислотным катионом КУ-2-8чС, либо их зарубежными аналогами. По мере заполнения сорбентов соединениями металлов картриджи заменяются, а сорбенты направляются на регенерацию.

Установка позволяет работать с полностью увлажненными грунтами, причем уровень воды поддерживается на постоянной высоте, покрывая внутреннюю накладку 8. Длина центральной рабочей зоны для очищаемого грунта – 20 см, толщина слоя грунта – 6 см.

Порядок работы на установке однотипен для большинства почв, загрязненных тяжелыми металлами [14]. Рабочая зона короба установки пластиковыми сетчатыми перегородками разбита на десять секций 9 (рис. 1), в которые насыпается изучаемая почва. Короб заполняется дренажным раствором, например 1%-ным раствором бромиды натрия. Напряжение – 40 В, плотность тока – 0.5 А/м². Установка работает непрерывно – 24 ч/сут.

Вне габаритов внутренней накладки 8 имеется два углубления для отбора (10) и закачки (11) дренажных вод. В углубление анолитовой камеры 10 вводится трубка откачки 12, достающая до дна углубления, через которую отбирается очищенный дренажный раствор. Последний далее подается насосом ($\approx 1-2$ мл/мин) либо на сброс (при очистке до ПДК_{сброса}), либо для использования в рецикле для промывки загрязненной зоны, как показано на рис. 1.

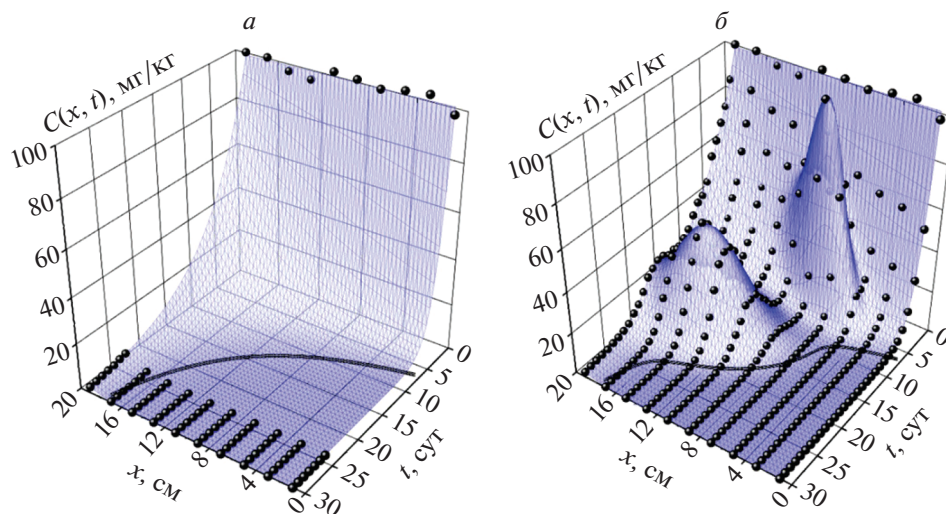


Рис. 2. Экспериментальные значения (●) концентраций кадмия в почве в зависимости от координаты и времени (x ; t ; C); *a* – приведены только исходные концентрации и концентрации на завершающей стадии эксперимента, *б* – приведены все измеренные концентрации. Пространственно-временные профили рассчитаны путем аппроксимации экспериментальных величин с помощью: *a* – формулы (1), содержащей только слагаемое I; *б* – формулы (1), содержащей оба слагаемых, I + II. Жирные кривые очерчивают границу между областями концентраций Cd в пространстве (x , t) выше и ниже ОДК $C_{mp} = 0.5$ мг/кг.

С помощью трубки откачки 12 подкисленный (до $pH \approx 2-3$) дренажный раствор откачивается из анолитовой камеры 4 и посредством байпасной линии 13 подается насосом 14 через трубку закачки 15 на вход перед католитовой камерой 5. Эта схема предотвращает образование плохо растворимых гидроксидных комплексов металлов в достаточно большой зоне дренажной установки вблизи католитовой камеры, характеризующейся защелачиванием среды ($pH \approx 10.5-11.5$). Подача в эту зону (слева от перегородки католитовой камеры) кислых растворов из анолитовой камеры предотвращает осаждение гидроксидных комплексов и обеспечивает эффективное извлечение металлов и их активный перенос в виде анионных комплексов к аноду. Этот способ препятствует размыванию и заглублению пятна загрязнения почвы металлами. Метод может быть использован в случае применения дорогих или токсичных добавок в дренажный раствор, как это, в частности, имеет место для йод-йодидной системы, а также для промывки грунта морской или минерализованной водой, содержащей хлор- и бром-ионы.

Механизмы процессов, протекающих в рабочей зоне, формы образующихся металлов, схемы равновесия, кинетика сорбции анионных и катионных форм металлов ионитами и прочее были нами детально описаны ранее [15] на примере соединений ртути. В настоящей статье мы не акцентировали внимание на изучении химических процессов, протекающих в рабочей зоне, а только представили результаты измерения в процессе ремедиации зависимости концентрации ЗВ (кад-

мия или цинка) $C(x, t)$ от координаты x (положения секции 9) и времени t с последующей математической обработкой этой зависимости.

С точки зрения цели данной работы выбор типа почвы (грунта) для исследования не являлся принципиальным. В качестве очищаемого грунта использовался промытый речной песок средней зернистости (средний размер песчинок ≈ 2 мм).

Исходные образцы грунта загрязнялись хлоридами кадмия и цинка ($CdCl_2$ и $ZnCl_2$) до уровня 100 и 5500 мг/кг, что соответствует 200- и 100-кратному превышению ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание): C_{mp} , мг/кг. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.7.2511-09, величины ОДК кадмия и цинка колеблются соответственно в интервалах 0.5–2.0 и 55–220 мг/кг для почв различных групп (песчаные, суглинистые, глинистые и пр.). Так как в наших экспериментах использовался промытый речной песок, в качестве ОДК были выбраны величины 0.5 и 55 мг/кг для Cd и Zn соответственно.

Продолжительность экспериментов по электрокинетической очистке грунта от ЗВ составляла 30 сут. Отбор проб почвы из секций рабочей зоны для определения концентраций металлов проводился один раз в сутки.

Тяжелые металлы из отобранных образцов почвы экстрагировались с использованием раствора 0.1 н HCl. Концентрация металлов в растворах после завершения процесса экстракции определялась методами атомно-абсорбционной спектро-

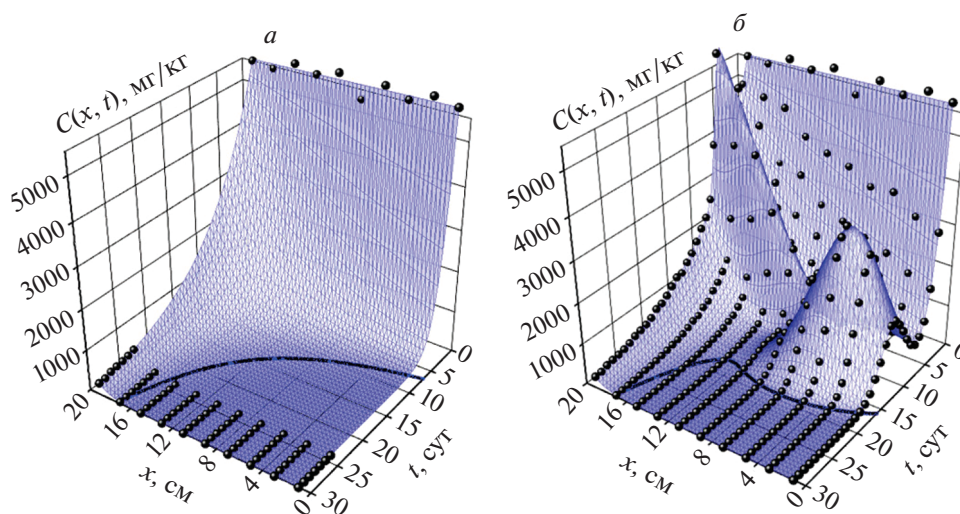


Рис. 3. То же самое, что на рис. 2, но для цинка при $C_{mp} = 55$ мг/кг.

скопии и/или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для снижения погрешности спектральные измерения проводились трижды, после чего рассчитывались средние значения. С целью экономии места величины измеренных спектрально концентраций тяжелых металлов в почвах в численном виде в статье не приводятся и показаны на рисунках только в виде графиков.

На рис. 2 и 3 изображены экспериментальные точки ПВП $(x_i; t_i; C_i)$ процесса ЭКР грунта, загрязненного кадмием или цинком, в трехмерном пространстве в виде шариков. Количество точек, особенно в областях немоного изменения концентрации в зависимости от пространственной координаты и времени, настолько велико и их взаимное расположение столь замысловато, что понять показанное на рисунках без одновременной демонстрации описывающих экспериментальные зависимости C_i от x_i и t_i теоретиче-

ских ПВП $C(x, t)$ не представляется возможным. Поэтому следующим шагом после нанесения экспериментальных точек $(x_i; t_i; C_i)$ в 3D-пространстве для нас стало теоретическое построение ПВП концентраций ЗВ в процессе ЭКР грунта, загрязненного кадмием или цинком. Детальное описание представленного на рис. 2 и 3 материала и его обсуждение даны ниже.

В следующем разделе представлены результаты математической обработки полученных экспериментальных данных. В процессе математической обработки применялись формулы, вывод которых описан в нашей предыдущей работе [12].

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФУНКЦИИ ПВП

Конкретно для математического описания ПВП концентраций тяжелых металлов в почвах была использована следующая функция [12]:

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

Функция (1) состоит из двух составляющих (слабых), обрешенных штриховыми «картушками»:

I – базовая функция с асимптотическим поведением одновременно по пространственной, x , и временной, t , координатам;

II – сумма добавочных двумерных гауссовых функций для описания наблюдаемых дополнительных пиков на поверхности ПВП.

Формула (1) содержит следующие параметры (константы): C_0 (мг/кг) – исходная концентрация ЗВ в почве, не зависящая от x ; k_t (сут^{-1}) – эффективная константа скорости удаления ЗВ из грунта; t_0 (сут) – коэффициент, характеризующий расположение поверхности, описываемой базовой функцией I, вдоль оси t ; k_{xt} ($\text{см}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$) – коэффициент (постоянная величина), описываю-

Таблица 1. Значения параметров из формул, описывающих ПВП концентраций ЗВ, определенные в процессе аппроксимации экспериментальных данных теоретическими зависимостями

Параметры	Единицы измерения	Кадмий		Цинк	
		I	I + II	I	I + II
C_0	мг/кг	98.7596	98.7596	5513.17	5513.17
k_t	сут ⁻¹	0.04527	0.04437	0.06892	0.06716
k_{xt}	см ⁻¹ · сут ⁻¹	0.02888	0.02993	0.03031	0.03074
x_0	см	1.5305	1.488	0.04749	0.08144
t_0	сут	0.02806	0.03308	0.04165	0.03517
L	см	20	20	20	20
C_{g1}	мг/кг	–	84.3834	–	3084.56
k_{gx1}	см ⁻¹	–	0.4964	–	0.5022
x_{g1}	см	–	11.4023	–	3.1219
t_{g1}	сут	–	4.1005	–	6.2937
k_{gt1}	сут ⁻¹	–	0.144	–	0.01466
α_1	рад	–	1.2194	–	1.2545
C_{g2}	мг/кг	–	49.95	–	3359.03
k_{gx2}	см ⁻¹	–	0.09964	–	0.09991
x_{g2}	см	–	5.52145	–	15.5046
t_{g2}	сут	–	14.9709	–	11.39
k_{gt2}	сут ⁻¹	–	0.05028	–	0.04942
α_2	рад	–	–0.7803	–	–0.7825
R^2	–	0.99951	0.99907	0.9993	0.99883
C_{mp}	мг/кг	0.5	0.5	55	55

ший “крутизну” изменения концентрации ЗВ в зависимости от пространственной координаты x в текущий момент времени t ; x_0 (см) – коэффициент, характеризующий расположение базовой функции I вдоль оси x ; L (см) – расстояние между анодом и катодом; i – индекс нумерации; N – общее количество “добавочных” двумерных гауссовых пиков; C_{gi} (мг/кг) – концентрация ЗВ в максимуме двумерной гауссовой функции; k_{gxi} (см⁻¹) и k_{gti} (сут⁻¹) – константы, характеризующие “крутизну” гауссова пика в направлении координат x и t , соответственно; x_{gi} (см) и t_{gi} (сут) – параметры, описывающие положение точки проекции максимума гауссового пика на координатную плоскость (x ; t); α_i (рад) – угол между “осью” проекции на плоскость (x ; t) гауссового пика в направлении координаты t и осью системы координат t (см. рис. 4 в статье [12]).

На рис. 2а и 3а показаны только экспериментальные данные, полученные для грунтов до включения электрического тока (исходные концентрации), а также на последних стадиях эксперимента, когда наблюдается асимптотическое поведение зависимости $C_i = f(x_i, t_i)$. На рис. 2б и 3б даны концентрации C_i , измеренные на всем временном интервале.

Наличие двух видов изображений (а и б) на рис. 2 и 3 демонстрирует особенности двухэтапной процедуры аппроксимации экспериментальной функции $C_i(x_i, t_i)$ теоретической функцией $C(x, t)$. Действительно, из-за сложной конфигурации ПВП и множества параметров функции $C(x, t)$, описывающей этот профиль, ошибка аппроксимации (абсолютная, квадратичная и т.п.) имеет множество локальных минимумов, в которые потенциально может “скатиться” итерационный процесс. С целью выбора исходных параметров, обеспечивающих максимальное приближение исходной функции к искомой с наименьшей ошибкой аппроксимации на первом этапе подгонки $C(x, t)$ к $C_i(x_i, t_i)$, в качестве $C(x, t)$ используется базовая функция I из формулы (1) с асимптотическим поведением по обеим координатам. Она не имеет никаких экстремумов и обладает минимальным количеством подгоночных параметров: k_t, k_{xt}, x_0, t_0 . Из оставшихся двух параметров функции I концентрация ЗВ в почве, а L точно равно расстоянию между анодом и катодом. Кроме того, априорно известно, что x_0 и t_0 близки к нулю. В ходе процесса аппроксимации на первом этапе были определены параметры, которые приведены в табл. 1: в 3-й колонке для кадмия и в 5-й колонке для цинка. Качество аппроксимации ока-

залось достаточно высоким: для обоих ЗВ коэффициенты детерминации $R^2 > 0.999$.

С использованием этих значений параметров в качестве нулевого приближения на втором этапе подгонки $C(x,t)$ к $C_i(x_i,t_i)$ были определены остальные параметры, которые приведены в 4-й и 6-й колонках табл. 1 для кадмия и цинка соответственно. Оказалось, что эти значения в результате подгонки существенно не изменились. При этом качество аппроксимации также оказалось высоким: коэффициенты детерминации во всех расчетах $R^2 > 0.998$.

С прикладной точки зрения важными характеристиками процесса ЭКР загрязненных грунтов являются скорость очистки от загрязнений и пространственное распределение очищенных участков. Наиболее четкую информацию об этих характеристиках может дать пространственно-временной ход кривой, являющейся границей между загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ больше и меньше ОДК соответственно. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ОДК. Очевидно, что упомянутая граница описывается зависимостью x от t , являющейся решением уравнения кривой в неявной форме:

$$C(x,t) - C_{mp} = 0, \quad (2)$$

где $C(x,t)$ задается формулой (1).

Уравнение (2) в неявной форме было решено, и соответствующие кривые были построены с помощью программы OriginPro 2015. Кривые изображены в 3D-формате в нижней части рис. 2 и 3 на координатной плоскости ($x; t$). На рис. 4 и 5 те

же кривые приведены в 2D-формате, когда их особенности видны более отчетливо.

Более детальный анализ показанных на рис. 4б и 5б кривых, описывающих границы между загрязненными и незагрязненными участками грунта, показывает, что для обоих ЗВ ход кривых границы значительно различается. В частности, первые признаки очистки до уровня ОДК вблизи анода для Cd наблюдаются на седьмые, а для Zn — на шестнадцатые сутки. С другой стороны, за общее время эксперимента (30 сут) почва была очищена, как от Cd, так и от Zn приблизительно на 85%. Экстраполируя эти кривые во времени, очевидно, можно предсказать, за какой срок и на сколько процентов очистится почва до нужного уровня, не проводя дополнительных измерений.

Вместе с тем можно отметить любопытный факт, что, несмотря на то, что соответствующие ПВП кадмия и цинка значительно отличаются друг от друга (ср. рис. 2б и 3б) и ОДК этих металлов в почве существенно разные, эти кривые, рассчитанные с помощью уравнения (2), где функция $C(x,t)$ задается слагаемым I из формулы (1), т.е. базовой функцией с асимптотическим поведением по обеим координатам, практически одинаковые (ср. рис. 4а и 5а). На наш взгляд, это — случайное совпадение.

Несмотря на отмеченное выше значительное различие хода кривых границы между загрязненным и незагрязненным двумя металлами участками пространственно-временной координатной плоскости, следует заметить, что анализ поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях ЭКР почвы, когда уже отсутствуют отклонения от асимптотики, позволяет экстраполировать ход этих кривых и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы.

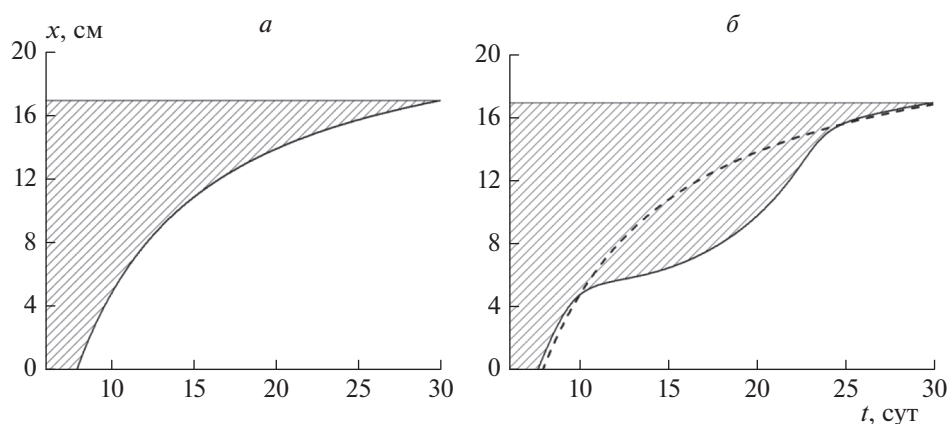


Рис. 4. Пространственно-временная кривая границы между загрязненными (заштрихованны) и незагрязненными (незаштрихованны) участками поверхности грунта в процессе ЭКР, рассчитанная с помощью уравнения (2); а и б — сплошные кривые, рассчитаны для условий, аналогичных приведенным для рис. 2а и б. Штриховая линия на рисунке б воспроизводит сплошную линию на рисунке а.

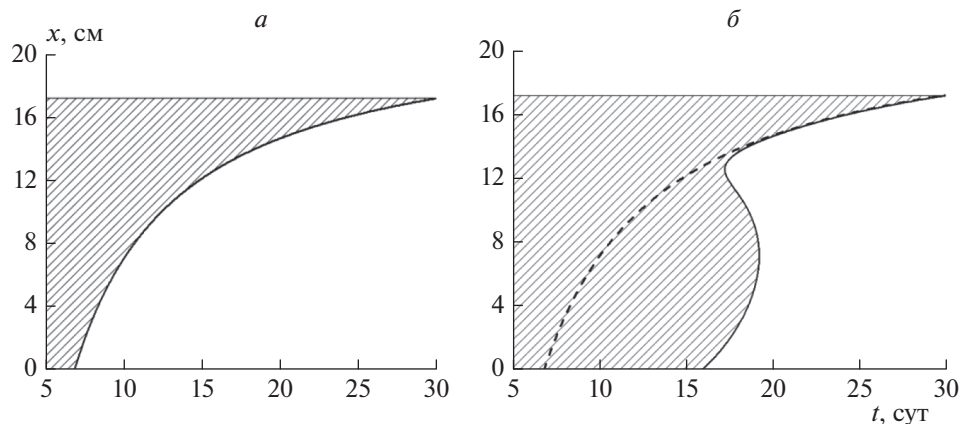


Рис. 5. То же самое, что на рис. 4, но для цинка.

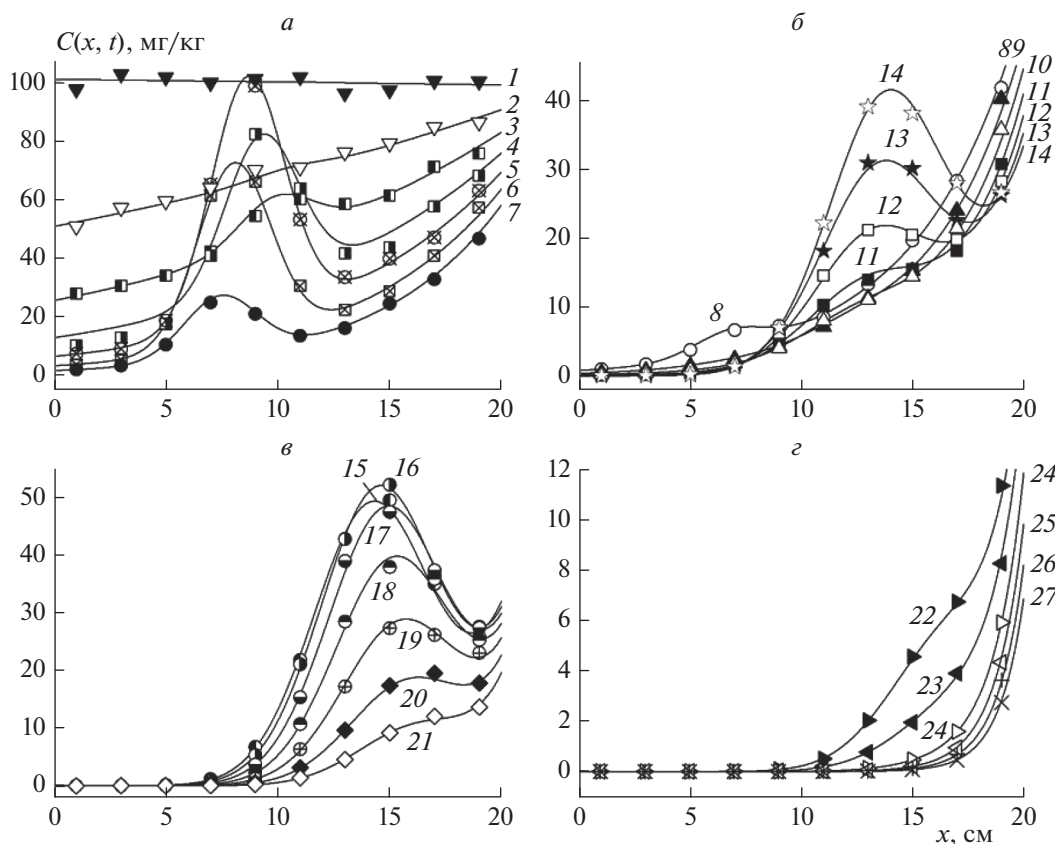


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов кадмия $C_i(x_i, t_i)$ в грунте от расстояния x_i между секцией взятия пробы и анодом, измеренной в процессе ЭКР в момент времени t_i . Показанные кривые рассчитаны с помощью формулы (1) для времён измерения t_i (сут), определяемого с момента включения напряжения на электродах: а - 1 (▼) - 0; 2 (▽) - 1; 3 (■) - 2; 4 (▣) - 3; 5 (⊗) - 4; 6 (⊠) - 5; 7 (●) - 6; б - 8 (○) - 7; 9 (▲) - 8; 10 (△) - 9; 11 (■) - 10; 12 (□) - 11; 13 (★) - 12; 14 (☆) - 13; в - 15 (●) - 14; 16 (●) - 15; 17 (⊙) - 16; 18 (⊙) - 17; 19 (⊕) - 18; 20 (◆) - 19; 21 (◇) - 20; г - 22 (▶) - 21; 23 (◀) - 22; 24 (▷) - 24; 25 (◁) - 26; 26 (+) - 28; 27 (×) - 30.

Так как в настоящее время в научных публикациях (см., например, работы [1–3, 6, 7, 13]) экспериментальные данные, относящиеся к ЭКР почвы, по зависимости концентрации ЗВ от x и t даются в 2D-формате, приведем в этом же формате и наши данные. На рис. 6 и 7 показаны кривые из-

меренных зависимостей $C_i(x_i, t_i)$ для проб загрязненной кадмием или цинком почвы, взятых один раз в сутки (t_i) из секций (x_i) рабочей зоны электрокинетической установки (рис. 1). Кривые зависимости $C(x, t_i)$ на этих рисунках построены с помощью формулы (1) со слагаемыми I + II и па-

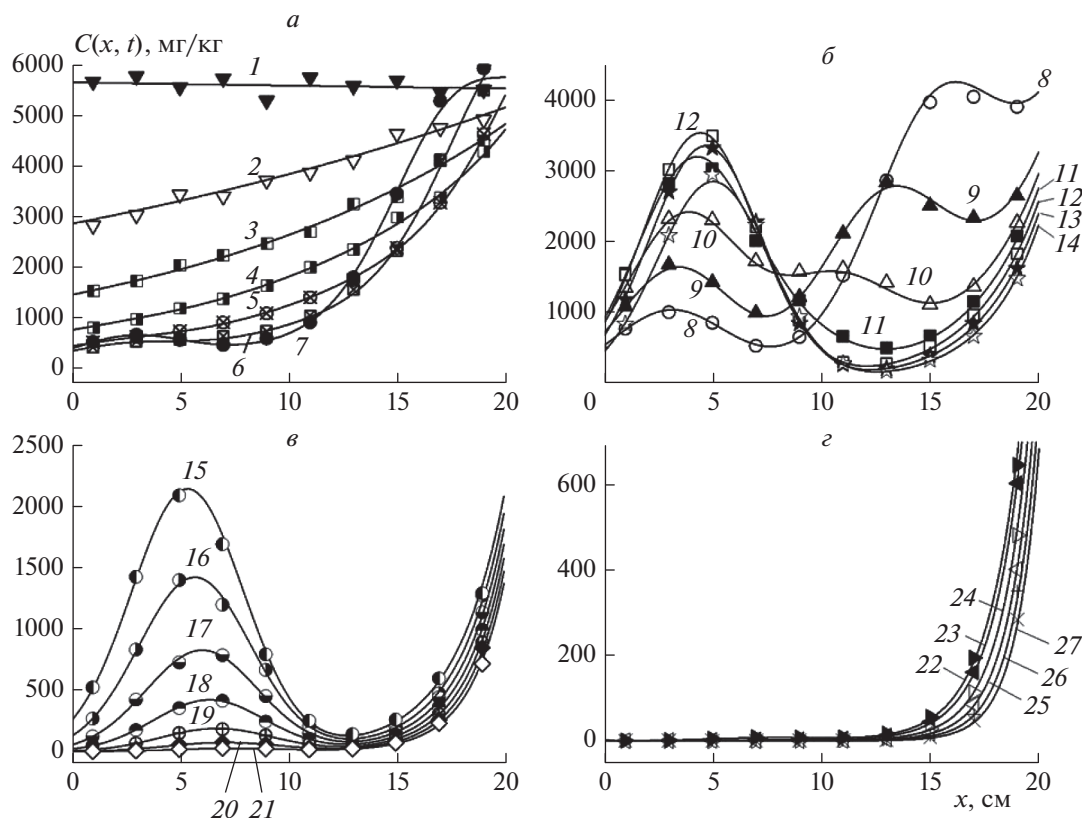


Рис. 7. То же самое, что на рис. 6, но для цинка.

рамерами из табл. 1 для времен измерения $t_i = 1, 2, 3, \dots, 22, 24, 26, 28, 30$ сут. В интервале времени 22–30 сут данные приведены с разбивкой один раз за двое суток.

Несмотря на общую загруженность рис. 6, 7 видно, что качество аппроксимации экспериментальных данных теоретической функцией (1) довольно высокое. Вместе с тем следует признать, что предложенное нами представление результатов в 3D-формате предпочтительнее представлению в 2D-формате из-за большей простоты их восприятия и из соображений экономии места.

4. ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной тяжелыми металлами (Cd, Zn). Измерены зависимости концентрации C загрязняющих веществ в почве от координаты x точки ее измерения на поверхности (расстояния от анода) и от времени t : $C_i(x_i, t_i)$. Измеренные зависимости представлены на рисунках в 3D-формате.

2. Экспериментальные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ аппроксимированы разработанной нами ранее [12] функцией двух переменных: $C(x, t)$ – простран-

ственно-временным профилем концентраций ЗВ в почве в процессе ее ремедиации.

3. Детально описана двухэтапная процедура аппроксимации, позволяющая избежать попадания в локальные минимумы ее ошибки.

4. На первом этапе в качестве объекта аппроксимации используются только усеченный набор экспериментальных данных, полученных для грунтов до включения электрического тока (исходные концентрации) и на последних стадиях эксперимента, когда наблюдается асимптотическое поведение зависимости $C_i(x_i, t_i)$. На этом же этапе в качестве нулевого приближения итерационного процесса применяется базовая функция $C(x, t)$ с асимптотическим поведением по обеим координатам, не имеющая в рассматриваемой области координат (x, t) никаких экстремумов и обладающая минимальным количеством подгоночных параметров (не более 4).

5. На втором этапе аппроксимации используются общая функция ПВП с уже подогнанными значениями параметров первого этапа в качестве нулевого приближения и полный набор экспериментальных данных $C_i(x_i, t_i)$.

6. Предложен способ расчета и для Cd и Zn рассчитаны кривые, описывающие границы меж-

ду загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ соответственно больше и меньше их ориентировочно допустимых концентраций. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ОДК.

7. Показано, что отсутствие отклонения от асимптотического поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях ЭКР почвы позволяет экстраполировать ход упомянутых выше (см. вывод 6) кривых и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы.

8. Экспериментальные зависимости концентраций ЗВ от координаты и времени, а также соответствующие им теоретические кривые представлены также на рисунках в 2D-формате.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005 (регистрационный номер АААА-А17-117091220076-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Faisal A.A.H., Hussein A.A.* // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. Issue 16. P. 2578; <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1059347>
2. *Khalil A.H., Abdalwahed B.* // J. Environ. Res., Engin. Manag. 2017. V. 73. № 4. P. 58; <https://doi.org/10.5755/j01.erem.73.4.19188>
3. *Ramírez E.M., Camacho J.V., Rodrigo M.A., Cañizares P.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 533. P. 307; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.127>
4. *Kim G.-N., Kim S.-S., Park U.-R., Moon J.-K.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 181. P. 233; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.208>
5. *Chirakkara R.A., Reddy K.R., Cameselle C.* // Ibid. P. 179; <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.025>
6. *Shin S.-Y., Park S.-M., Baek K.* // Water, Air, Soil Pollut. 2016. V. 227. P. 213; <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2918-8>
7. *Bahemmat M., Farahbakhsh M., Kianirad M.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 312. P. 307; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.038>
8. *Johar S.M., Embong Z.* // Radiat. Prot. Dosim. 2015. V. 167. Issue 1–3. P. 160; <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv236>
9. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020144>
10. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Роцин А.В. др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 65; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110104>
11. *Саратовских Е.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020119>
12. *Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Иванова Н.А. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 56.
13. *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>
14. *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>
15. *Лейкин Ю.А., Кумпаненко И.В., Роцин А.В. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 52.