

КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПОЧВЕ

University Erlangen-Nuremberg (Germany)

Введение

При очистке почв *ex-situ* (т.е. выбранного из земли грунта) методы механической обработки почв выгодно отличаются от других методов (химических, термических и др.) прежде всего низким уровнем затрат. Часто, в зависимости от степени и вида загрязнения почвы, уже отдельные механические операции могут привести к достижению цели – доведению уровня загрязнений ниже допустимых нормативами. Например: отсеивание твердых загрязнителей. При этом механическая обработка почвы является предварительной ступенью перед применением биологических, химических или термических методов [1–4]. Целью механической обработки является уменьшение объема почвы, подлежащей дальнейшей переработке.

Планирование химико-физической очистки начинается с анализа химических и физических свойств почвы. Загрязнения, имеющиеся в почве, распределяются, как правило, неравномерно по ее компонентам [5–7]. Они могут концентрироваться в мелкодисперсной части минеральной компоненты, например, из-за ее высокой удельной поверхности или в органической компоненте вследствие ее высокой адсорбционной способности. Это обстоятельство активно используется в практике очистки почв [1–3, 8]. При этом сильнозагрязненные компоненты, подлежащие очистке, отделяют от остального относительно чистого материала. Доля отделяемой для дальнейшей очистки почвы определяется, с одной стороны, законодательно допустимыми пределами загрязнений, с другой – техническими возможностями и в конечном счете стоимостью очистительных работ. Естественно, что ограничение массы почвы, действительно подлежащей очистке, весьма желательно.

Определить долю отделяемой для очистки почвы можно на основе так называемой функции распределения загрязнений. Такая функция подобна, например, кривым Генри–Рейнхарда (Henry–Reinhardt), известным из теории и практики обогащения руд [9] для характеристики распределения какого-нибудь минерала в различных фракциях в общей массе руды.

На практике создание такой кривой наталкивается на необходимость разделения почвы на размерные фракции и иногда на сортировку почвы по компонентам. Для уменьшения трудоемкости анализа

количество фракций должно быть ограничено. Из-за этого распределение загрязнений в почве представляется в виде таблицы или гистограммы. Имея достаточно сведений о почве (распределение частиц по размерам, вид загрязнения, количество и состав органики), можно уже на основе ограниченного объема лабораторных исследований получить информацию для выбора оптимальной стратегии очистки.

В данной работе прежде всего проводится теоретический анализ кривых распределения загрязнений, расширенный по сравнению с [4, 8].

1. Общие свойства кривых очистки

Количество загрязнения в некоторой фракции с частицами размером a зависит от материала частиц и распределения их по размерам, которое описывается функцией распределения объемов $Q_3(a)$ (поэтому индекс 3) по диаметрам частиц a или, соответственно, функцией плотности распределения $q_3(a)$. Распределение загрязнения можно описать функцией $C(a)$ (обычно в мг/кг) от переменной a .

Примем для простоты, что плотность материала в каждой фракции одна и та же. Тогда масса материала $dm = mq_3(a)da$ согласно определению будет содержать загрязнений в количестве $mC(a)q_3(a)da$. Здесь m есть общая масса почвы.

Не теряя в общности, можно брать ее в количестве 1 кг и, таким образом, обозначение в дальнейшем отбросить. Количество загрязнений во фракции некоторого интервала (a_1, a_2) частиц по размерам (концентрация) будет: $\int_{a_1}^{a_2} C(x)q_3(x)dx$. Отношение количества загрязнений к соответствующей массе материала можно описать как

$$G(a_1, a_2) = \frac{\int_{a_1}^{a_2} C(x)q_3(x)dx}{\int_{a_1}^{a_2} q_3(x)dx}.$$

В лабораторной практике функция распределения загрязнений составляется на основе фракционирования материала. В этом случае a_1 и a_2 представляют собой границы фракции.

При оценке санируемости важны следующие функции:

$$D(a_s) = \frac{\int_{a_s}^{\infty} C(a)q_3(a)da}{\int_{a_s}^{\infty} q_3(a)da} = \frac{\int_{a_s}^{\infty} C(a)q_3(a)da}{1 - Q_3(a_s)}, \quad (1.1)$$

$$R(a_s) = \frac{\int_0^{a_s} C(a)q_3(a)da}{\int_0^{a_s} q_3(a)da} = \frac{\int_0^{a_s} C(a)q_3(a)da}{Q_3(a_s)}. \quad (1.2)$$

Если весь материал поделить при диаметре a_s на грубый и мелкий (поэтому индекс s-separation), то функция $D(a_s)$ показывает содержание загрязнения (концентрацию) грубого материала, а $R(a_s)$, соответственно, мелкого.

Так как концентрация загрязнений (контаминантов) в мелких фракциях почвы обычно много выше, чем в грубых, то $D(a_s)$ указывает загрязненность почвы, которую можно достичь, применив лишь методы разделения на фракции. Эту функцию назовем деконтаминационной или кривой очистки.

Часть материала $R_q = 1 - Q_3(a_s)$ называют очищенной долей (Recyclingquote).

Величина $R(a_s)$ отражает концентрацию обычно высокозагрязненной мелкодисперсной фракции. Этот материал должен или подвергнуться дополнительной очистке, или депонирован. Соответствующую этой функции кривую назовем кривой остаточного загрязнения (Residual).

Если $a_s \rightarrow 0$, то уравнение (1.2) переходит в (1.3):

$$R(a_s) = C(a_s). \quad (1.3)$$

Если, наоборот, $a_s \rightarrow \infty$, то согласно определению $R_s(a_s)$ получается полное содержание загрязнения почвы:

$$K = \int_0^{\infty} C(a)q_3(a)da. \quad (1.4)$$

Для функции $D(a_s)$ можно установить следующие предельные значения: $a_s \rightarrow 0, D(a_s) \rightarrow K, a_s \rightarrow \infty, D(a_s) \rightarrow 0$. На этом основании вместо функций (1.1) и (1.2) можно использовать их нормированные формы, а именно: $D_n(a_s) = D(a_s)/K$ и $R_n(a_s) = R(a_s)/K$.

Нетрудно установить следующее соотношение:

$$D_n(a_s)(1 - Q_3(a_s)) + R_n(a_s)Q_3(a_s) = 1, \quad (1.5)$$

позволяющее восстановить третью функцию по известным двум.

2. Гранулометрические и адсорбционные характеристики почв

Для расчета кривой деконтаминации необходимы сведения о распределении частиц по размерам и о функции распределения загрязнений по размерным фракциям.

Для описания распределения частиц по размерам используют различные эмпирические функции [9]. Одной из наиболее популярных формул является функция Розена-Раммлера-Шперлинга-Боннета (RRSB-функция):

$$Q_3(a) = 1 - \exp\left[-(a/a_0)^b\right], \quad (2.1)$$

где a_0 – характеристический диаметр частицы, при котором $Q_3(a_0) \approx 0.63$. Параметр b характеризует остроту распределения.

Важное значение имеет так называемый Саутер-ов размер частиц:

$$a_c = \left[\int_0^{\infty} \frac{q_3(a)}{a} da \right]^{-1}. \quad (2.2)$$

Функция распределения загрязнений по размерам частиц зависит от вида загрязнений и свойств зерен почвы и может принимать различные формы в зависимости от материала, формы частиц и, естественно, типа загрязнения. Важно выявить зависимость концентрации загрязнения от размера частицы.

Примем шарообразную форму зерна. Загрязнение может быть фиксировано на поверхности зерна и более или менее проникать в его толщу.

Если принять смешанное гетерогенно-гомогенное распределение отложений загрязнения (рис. 1), то объем связанного с некоторой частицей загрязнения будет:

$$V_k = \frac{\pi a^3}{6} \varepsilon + \pi a^2 h. \quad (2.3)$$

Концентрация загрязнения тогда будет:

$$C(a) = \frac{\rho_k \frac{\pi a^3}{6} \varepsilon + \pi a^2 h}{\rho_s \frac{\pi a^3}{6}} = \frac{\rho_k}{\rho_s} \left(\varepsilon + \frac{6h}{a} \right). \quad (2.4)$$

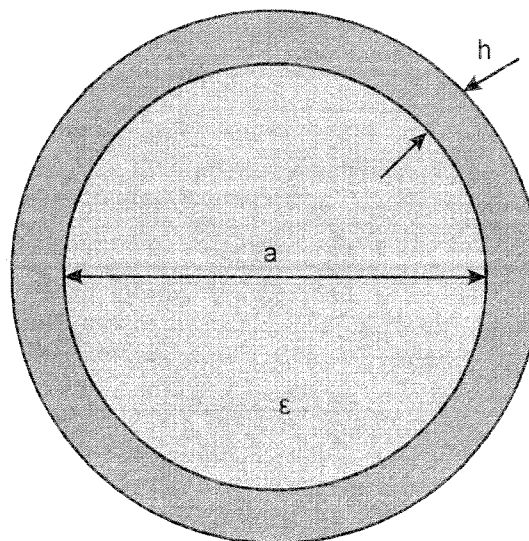


Рис. 1. Схема отложения загрязнения на частице почвы

Если порозность (степень заполнения частицы загрязнением) низка, то концентрация обратно пропорциональна размеру частицы. Эта ситуация реализуется в случае, например, загрязнения минеральной компоненты почвы нефтепродуктами.

Если же загрязнение глубоко проникло вглубь зерна, т.е. $\varepsilon \gg 6h/a$, то концентрация загрязнения не зависит от размера зерна. К этой зависимости подводит рассмотрение загрязнения в виде отдельных кусочков тяжелых металлов или загрязнения органики нефтепродуктами.

Следует заметить, что в последнем случае, равно как и в случае загрязнений пористых минералов, нужно учитывать достаточно длительное время пропитки материала. Это время может быть оценено как $t_n \approx a^2/D$, где D – эффективный коэффициент диффузии порядка 10^{-10} см²/с. Таким образом, для зерна размером в $a = 10 \mu\text{m}$ время пропитки t_n может составлять порядка 10^4 с.

3. Однокомпонентная минеральная почва

В наиболее интересном случае гетерогенного загрязнения однокомпонентного материала минерального состава $C(a)$ пропорциональна площади поверхности частиц и обратно пропорциональна объему почвы и может быть записана в следующей форме:

$$C(a) = \frac{A}{a}. \quad (3.1)$$

Здесь A – адгезионная константа, отражающая способность зерна адсорбировать загрязнитель. Эту константу можно выразить через полное содержание загрязнителя в минеральной компоненте почвы K :

$$A = \frac{K}{\int_0^\infty \frac{q_3(a)}{a} da}. \quad (3.2)$$

При справедливости уравнения (3.1) функции распределения загрязнений зависят лишь от распределения частиц по размерам:

$$R_n = \frac{R(a_s)}{K} = \frac{\int_0^{a_s} \frac{q_3(a)}{a} da}{Q_3(a_s) \int_0^\infty \frac{q_3(a)}{a} da}, \quad (3.3)$$

$$D_n(a_s) = \frac{D(a_s)}{K} = \frac{1}{1 - Q_3(a_s) \int_0^\infty \frac{q_3(a)}{a} da}. \quad (3.4)$$

Уравнения (3.3) и (3.4) справедливы для однокомпонентного минерального состава почвы. Для органической компоненты характерна гомогенная абсорбция, и $C(a)$ не зависит от размера частиц. В этом случае $R_n \rightarrow 1$, а $D_n(a_s) = Q_3(a_s)/(1 - Q_3(a_s))$.

В случае многокомпонентной почвы (например, со значительной органической компонентой) следует применять уравнения (1.1) и (1.2). Три взаимно связанные функции $Q_3(a_s)$, $D(a_s)$ и $R(a_s)$ вместе образуют семейство деконтаминационных функций. Деконтаминационные кривые однокомпонентного материала могут быть установлены в ходе непосредственных вычислений при использовании одной из заданных гранулометрических формул, например RRSB-функции (2.1). Тогда можно воспользоваться формулами (3.3), (3.4).

При представлении использовались безразмерные параметры, которые придают графику, отражающему расчеты трех важнейших деконтаминационных функций для параметра $b = 2.5$ (рис. 2), довольно универсальную форму.

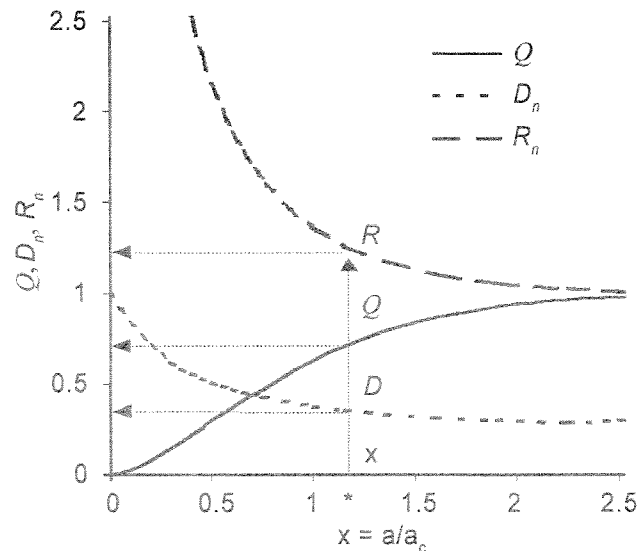


Рис. 2. Функции распределения загрязнений ($n = 2.5$)

Диаграмма позволяет определить различные характеристики, важные при оценке санитарности. Если, к примеру, исходить из заданного размера зерна разделения $a = 1.15 a_0$ и следовать стрелке на рисунке, то приходим в точки пересечения D (с деконтаминационной кривой), Q (с кривой распределения частиц по размерам) и R (кривой остаточного загрязнения) к значениям: $D_n(1.15) = 0.36$, $Q_n(1.15) = 0.7$, $R_n(1.15) = 1.26$.

Эти значения говорят, что при таком разделении 70 % всего материала будет принято за мелкую фракцию всего материала, а доля очищенной почвы составит 30 %. При этом очевидно, что концентрации загрязнения в грубой и мелкой фракциях соответственно составят 36 и 126 % среднего уровня загрязнения почвы.

Можно, например, задавшись определенными значениями концентрации загрязнений в грубой и в мелкой части материала, определить диаметр частицы разделения, при котором нужно произвести раздел, чтобы достичь заданных концентраций.

4. Почвы смешанного состава

Для почв реального смешанного состава целесообразно уточнить общие уравнения распределения загрязнений. Гранулометрический состав в многокомпонентной смеси запишется как

$$dQ(a) = \sum \mu_i dQ_i(a), \quad (4.1)$$

где μ_i – доля компонента, отвечающая индексу i .

Величина загрязнения в некоторой фракции размера a_i до $a_i + da_i$ будет описываться уравнением

$$dK(a) = \sum C_i \mu_i dQ_i(a). \quad (4.2)$$

Проинтегрировав (4.2), получим условие нормировки:

$$K = \sum \mu_i \int_0^\infty C_i(a) q_3(a) da. \quad (4.3)$$

Ограничившись случаем двух компонент, получим из уравнения (4.2):

$$K = \mu_1 \int_0^\infty C_1(a) q_3^{(1)}(a) da + \mu_2 \int_0^\infty C_2(a) q_3^{(2)}(a) da. \quad (4.4)$$

Введем фактор обогащения – отношение концентраций загрязнений в обеих компонентах:

$$z = \frac{\int_0^\infty C_2(a) q_3^{(2)}(a) da}{\int_0^\infty C_1(a) q_3^{(1)}(a) da}. \quad (4.5)$$

С этим фактором уравнение (4.4) предстанет в виде

$$K = (\mu_1 + \mu_2 z) \int_0^\infty C_1(a) q_3^{(1)}(a) da. \quad (4.6)$$

Рассмотрим два типичных случая:

1. Композиция двух минералов:

$$C_1(a) = \frac{A_1}{a}, C_2(a) = \frac{A_2}{a}. \quad (4.7)$$

Из (4.5) следует:

$$z = \frac{A_2 \int_0^\infty (q_3^{(2)}(a)/a) da}{A_1 \int_0^\infty (q_3^{(1)}(a)/a) da} = \frac{A_2 a_c^{(1)}}{A_1 a_c^{(2)}}, \quad (4.8)$$

а из (4.6):

$$K = \mu_1 A_1 / a_c^{(1)} + \mu_2 A_2 / a_c^{(2)} = \frac{A_1}{a_c^{(1)}} [\mu_1 + z \mu_2]. \quad (4.9)$$

Здесь верхний индекс в скобках указывает на соответствующую компоненту.

2. Смесь минеральной и органической компонент:

$$C_1(a) = \frac{A_1}{a}, C_2(a) = B. \quad (4.10)$$

Для этого случая из уравнений (4.5) и (4.6) следует:

$$z = \frac{B}{A_1} a_c^{(1)}, K = \frac{A_1}{a_c^{(1)}} [\mu_1 + z \mu_2]. \quad (4.11)$$

С помощью уравнений (4.11) можно вывести, исходя из уравнения (1.2), следующее выражение для функции остаточного загрязнения:

$$R_n = \frac{R_n(a)}{K} = \frac{\mu_1 a_c^{(1)} \int_0^a (q_3^{(1)}(x)/x) dx + z \mu_2 Q^{(2)}(a)}{(\mu_1 + z \mu_2) Q_3(a)}. \quad (4.12)$$

Фактор обогащения для смеси минералов с органикой, измеренный в [10], обычно порядка 100. Это приводит к тому, что функция R_n , а вместе с ней, согласно (1.5), и R_n могут стать немонотонными, что осложняет выбор оптимальной стратегии очистки [10]. Обычное решение: отделить органику. Тем самым изымается существенная доля загрязнений. Оставшийся материал преимущественно минерального состава может характеризоваться монотонными функциями-распределениями, подобными показанным (рис. 2).

Литература

1. Дик И.Г. и др. Очистка почв: состояние и перспективы // Экология речных бассейнов: Тр. II Междунар. науч.-практ. конф. ЭРБ-2002, Владимир–Суздаль, 10–12 окт. 2002 г. Владимир; Суздаль, 2002.
2. Neeße Th. Naßmechanische Aufbereitung kontaminierter Böden // Aufbereitungs technik. 1990. №. 10.
3. Neeße Th., Grohs H. Waschen und Klassieren kontaminierter Böden // Aufbereitungs technik. 1991. №. 2.
4. Werther J., Wilichowski M. Grundlagenuntersuchungen zur mechanischen Bodenaufbereitung, Hamburg. Bericht 6. Abfallwirtschaft. Bonn, 1993.
5. Dück J. et al. The distribution of mineral oil pollutants on different particle size fractions // Proceedings of the Sixth Int. FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Thomas Telford. 1998.
6. Scheffer F., Schachtschabel P. Lehrbuch der Bodenkunde. 13 Aufl. Stuttgart, 1992.
7. Waschbüsch M. Sorptionsuntersuchungen an organisch kontaminierten Bodenbestandteilen und Baustoffen in einem Modellsystem mit der Radiotracer methode. 7. Aachener Umwelttage, Oberflächennahe umweltrelevante Prozesse – Probleme und Lösungsmöglichkeiten, Tagungsband sowie Vortrag. 1997. V. 1.
8. Feil A. et al. Charakterisierung der Sanierbarkeit kontaminierter Böden // Terra Tech. 1994. №. 3.
9. Schubert H. Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe. Leipzig, 1989. Bd. III. 4 Aufl.
10. Chiu W.-L. Stoffwertermittlung an MKW-kontaminierten Böden zur Einschätzung der Sanierbarkeit durch physikalisch-chemische Verfahren: Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen, 1999.