



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

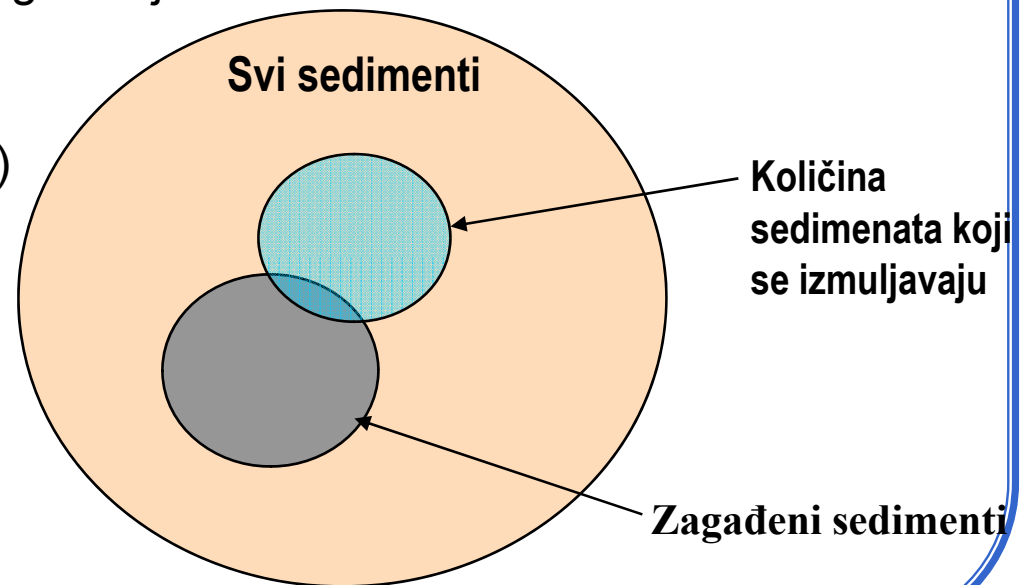
SEDIMENT KAO SEKUNDARNI IZVOR ZAGAĐIVANJA

mr Jelena Tričković



KOLIČINE SEDIMENATA KOJI SE IZMULJAVAJU U VOJVODINI:

- Pantelić i sar. (2004):
 - u periodu 1994-2003 godišnja količina izmuljenog sedimenta je bila 0,16 mil. m³ (1994-1999) do 1,4 mil. m³ u 2002. godini, a ukupna količina izmuljenog sedimenta tokom desetogodišnjeg perioda (1994-2004) bila je preko 5,8 mil. m³
- Savić i sar. (2003) 2 miliona m³ godišnje:
 - Begej – 2.385.000 m³
(115.000 m³ kontaminirano)
 - Nadela – 100.000 m³





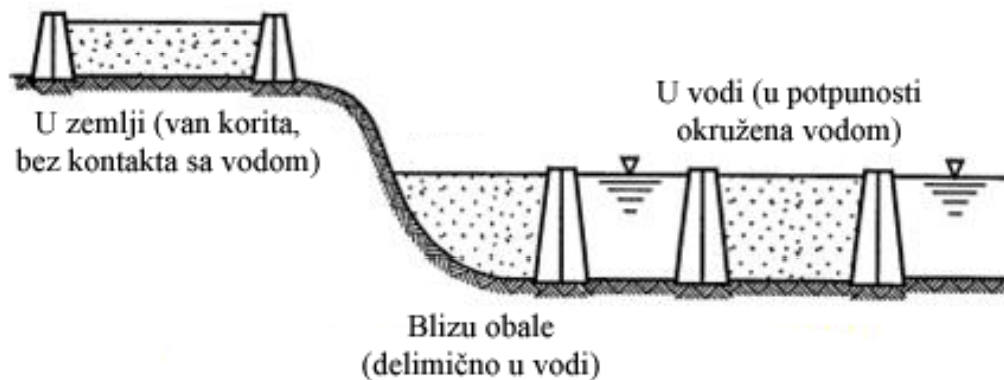
- Kada se karakterizacijom sedimenta i procenom rizika utvrdi da je sediment zagađen iznad nivoa koji zahteva remedijaciju neophodno je pristupiti njegovoj remedijaciji.
- Izbor odgovarajuće remedijacione alternative baziran je na balansiranju brojnih zahteva u pogledu:
 - tehničke izvodljivosti,
 - ekonomske prihvatljivosti i
 - zaštite životne sredine što podrazumeva **ONEMOGUĆAVANJE ŠIRENJA ŠTETNIH MATERIJU U OKOLINU.**



Osnovne opcije za remedijaciju sedimenta su:

- ***in-situ* remedijacija**, koja predstavlja opciju bez uklanjanja sedimenta (monitoring prirodnog uklanjanja, *in-situ* tretman ili izolacija zagađenog sedimenta prekrivanjem) i
- ***ex-situ* remedijacija**, koja podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta, njegov transport, eventualnu obradu i odlaganje (izmuljavanje sa odlaganjem ili izmuljavanje sa tretmanom i odlaganjem).

Tri vrste deponija (engleski *Confined Disposal Facility (CDF)*):





- Primena bilo koje ex-situ remedijacione tehnologije za zagađeni sediment zahteva sprovođenje serije koraka:
 1. Izmuljavanje
 2. Transport
 3. Predtretman i/ili tretman uključujući tretman otpadnih tokova
 4. Konačno odlaganje

MOGUĆNOST PREDVIĐANJA GUBITAKA POLUTANATA U BILO KOJOJ GORE NAVEDENOJ KOMPONENTI REMEDIJACIONOG PROCESA VEOMA JE VAŽNA ZA OCENU PREDLOŽENE MENADŽMENT STRATEGIJE.



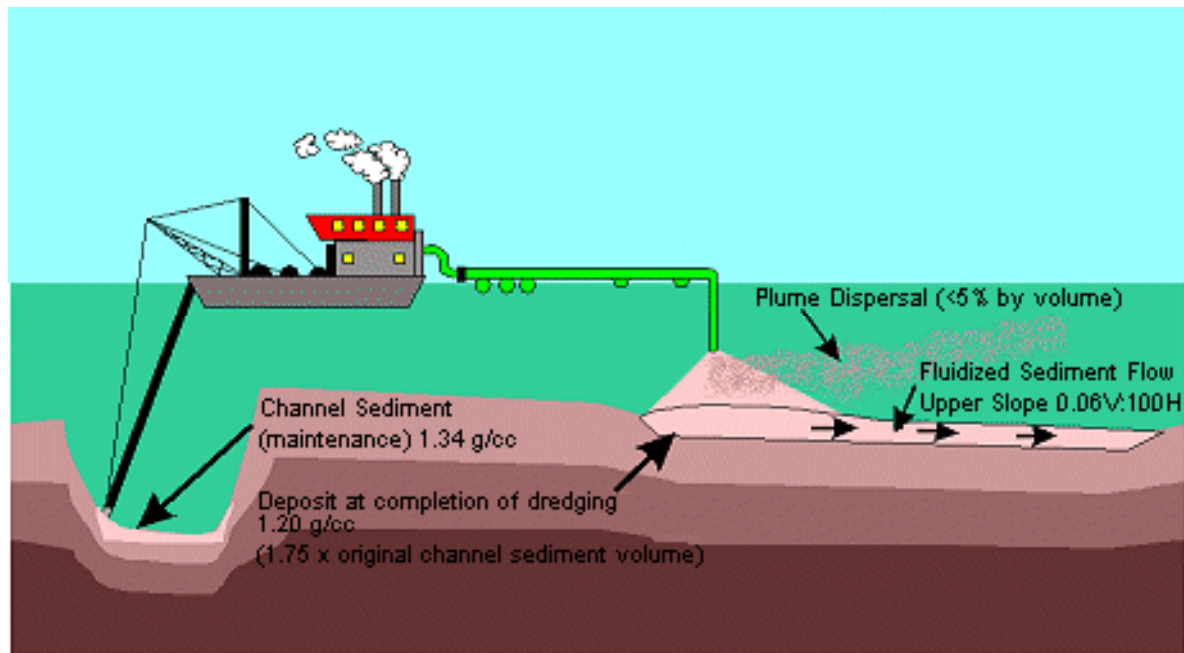
GUBICI TOKOM IZMULJAVANJA

- Tokom izmuljavanja neminovno dolazi do oslobađanja polutanata, pri čemu količina gubitaka zavisi od primenjene tehnike izmuljavanja.
- Postoje dva osnovna puta gubitaka polutanata:
 1. **resuspenzija sedimenta** – polutanti koji ostaju vezani za suspendovane čestice bivaju transportovani i ponovno istaloženi na lokacijama udaljenim od mesta izmuljavanja.
 2. **mešanje površinske vode sa pornom vodom** u kojoj se nalaze polutanti u rastvorenom obliku, kao i zbog pomeranja ravnoteže sediment/voda i zbog promene uslova sredine.
 3. Treći put, relativno manje bitan, jeste transfer polutanata u atmosferu usled **isparavanja lako isparljivih polutanata**.



1. Procena resuspenzije sedimenta tokom izmuljavanja

- ❖ Procena gubitka polutanata usled resuspenzije se zapravo svodi na procenu brzine resuspenzije sedimenta tokom izmuljavanja.
- ❖ Brzina resuspenzije = $f(\text{način izmuljavanja, osobine sedimenta})$





- Masa polutanta koja se oslobađa tokom izmuljavanja:

$$m = f_r \cdot \rho_s \cdot A \cdot D \cdot C_s$$

m = masa oslobođenog polutanta (g)

f_r = frakcija sedimenta koja se resuspenduje tokom izmuljavanja

ρ_s = gustina sedimenta (g/cm³)

A = ukupna površina dostupna za resuspenziju (cm²)

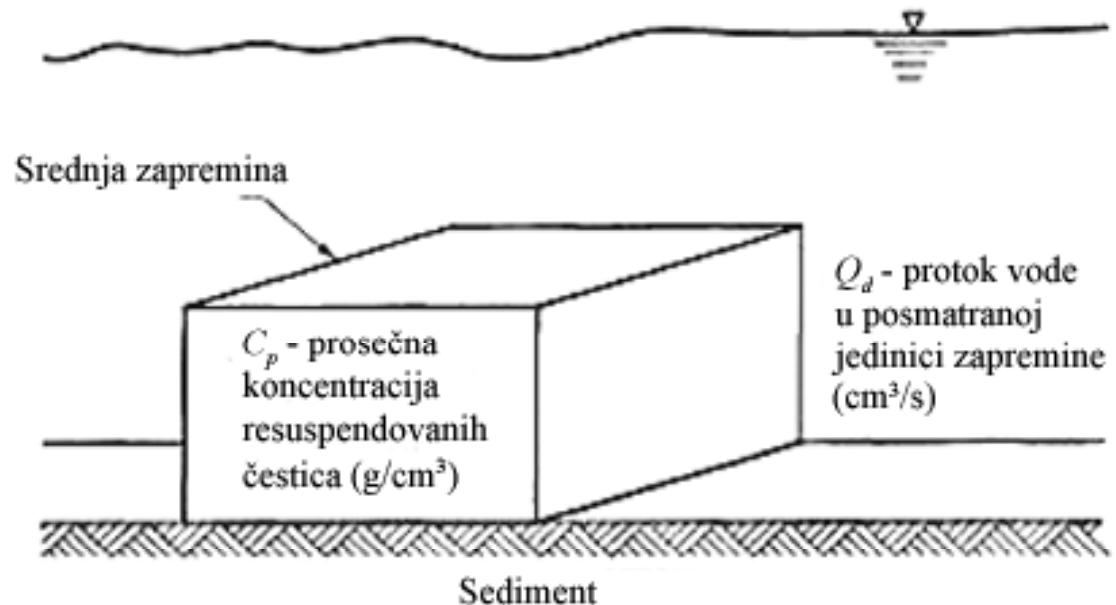
D = dubina izmuljavanja (cm)

C_s = koncentracija polutanta u sedimentu (g/g suve mase)



- Alternativno, ako je poznata prosečna koncentracija resuspendovanih čvrstih čestica, može se izračunati brzina resuspenzije, R_D (g/s):

$$R_D = C_P Q_D C_S$$



- R_D se zasniva na ukupnoj koncentraciji (vezana+rastvorena) polutanta inicijalno prisutnoj u sedimentu



a. Procena resuspenzije kod hidrauličkog izmuljavanja

$$\frac{C_p}{\rho_w} = F_F F_D \left(\frac{V_S}{V_i} \right)^a \left(\frac{V_C}{V_i} \right)^b$$

C_p = prosečna koncentracija suspendovanih čestica na mestu izmuljavanja (g/cm³)

ρ_w = gustina vode (g/cm³)

F_F = koeficijent koji obuhvata sve faktore izuzev dubina izmuljavanja

F_D = faktor brzine resuspenzije koji u obzir uzima i dubinu izmuljavanja

V_S = brzina okretanja glave rotirajućeg sečiva (cm/s)



V_i = karakteristična brzina usisavanja (cm/s)

V_C = efektivna brzina sečiva (cm/s)

a = empirijski faktor brzine okretanja

b = empirijski faktor tangencijalne brzine



- James River, Virginia, Collins (1989) razvili su sledeće jednačine na osnovu kojih je moguće predvideti faktore F_F i F_D :

$$\log F_F = 10^{\left(10^{-4}(D_{ch}/d)^{13,32}\right)^{7,04}} - 2,05$$

$$F_D = 1 + 1,9(D_F - 1)^2 + 0,41(D_F - 1)^7$$

D_{ch} = dijametar glave sečiva (cm)

d = efektivni dijametar veličine čestica sedimenta (cm)

D_F = dubina useka u funkciji dijametra glave rotirajućeg sečiva



- Uzimajući u obzir dimenzije rotirajućeg sečiva, visinu H_{ch} , dužinu L_{ch} i poprečni presek $\alpha H_{ch}, \beta L_{ch}$, gde su α i β faktori koji u obzir uzimaju da je zahvaćena zapremina sedimenta koja se izmuljava obično veća od dimenzija rotirajućeg sečiva, dobija se da je brzina resuspenzije za hidrauličko izmuljavanje:

$$R_{D,ch} = C_P V_t \alpha H_{ch} \beta L_{ch} C_S$$

V_t = tangencijalna brzina rotirajuće glave sečiva



b. Procena resuspenzije kod mehaničkog izmuljavanja

- Parametri koji utiču na resuspenziju sedimenta su veličina kašike, vreme trajanja jednog ciklusa vađenja i tip kašike.
- Bezdimenzioni parametar koji u obzir uzima dimenzije kašike:

$$B = \frac{1}{h_b} (2V_{cb})^{1/3} = \frac{L_{bc}}{h_b}$$

B = Collins-ov parametar kašike

h_b = dubina vode na mestu izmuljavanja (cm)

V_{cb} = zapremina kašike (cm³)

L_{bc} = karakteristična dužina kašike (cm)





- Brzina resuspenzije za mehaničko izmuljavanje data je jednačinom:

$$R_{D,b} = \gamma \frac{L_{bc}^2 h_b}{\tau_{cb}} C_P C_C = \gamma \rho_W (0,0023) L_{bc}^2 \frac{h_b}{\tau_{cb}} \left(\frac{B}{T_c} \right)^3 C_S$$

γ = Bohlen-ov koeficijent korekcije površine zahvatanja (od 2 do 4)

h_b / τ_{cb} = efektivna brzina kretanja korpe

T_c = vreme trajanja ciklusa

- Upotreba zatvorene kašike smanjuje resuspenziju sedimenta od 30 do 70%.



2. Predviđanje rastvorene frakcije polutanata tokom izmuljavanja

- Do oslobađanja polutanata iz vezane u rastvorenu formu tokom izmuljavanja dolazi zbog pomeranja ravnoteže sediment/voda i zbog promene uslova sredine:
 - promena oksido-redukcionog potencijala, oksidacija sulfida i oslobađanje metala – strogo zavisno od kinetike
 - desorpcije organskih polutanata



Procena gubitka organskih polutanata usled rastvaranja

- Model ravnotežne raspodele:

$$C_W = \frac{C_S \cdot C_p}{K_d \cdot C_p + 1}$$

C_W = koncentracija polutanta u vodi (mg/l)

C_S = koncentracija polutanta u sedimentu (mg/kg)

C_p = prosečna koncentracija suspendovanih čestica u posmatranoj zapremini na mestu izmuljavanja (kg/l)

K_d = koeficijent raspodele organskog jedinjenja između sedimenta i vode (l/kg)



a. Hidrauličko izmuljavanje

- Brzina oslobađanja rastvorenih polutanata jednaka je proizvodu koncentracije polutanta u vodi, zahvaćene zapremine i protoka kroz posmatranu zapreminu:



$$R_{d,ch} = C_W V_t \alpha H_{ch} \beta L_{ch}$$



b. Mehaničko izmuljavanje

- Brzina oslobađanja rastvorenih polutanata:

$$R_{d,b} = \gamma \rho_w (L_{bc})^2 \frac{h_b}{\tau_{cb}} C_w$$



- Važno je napomenuti da obe navedene jednačine predviđaju koncentracije rastvorenih polutanata na mestu izmuljavanja, a ne nizvodno od mesta radova.

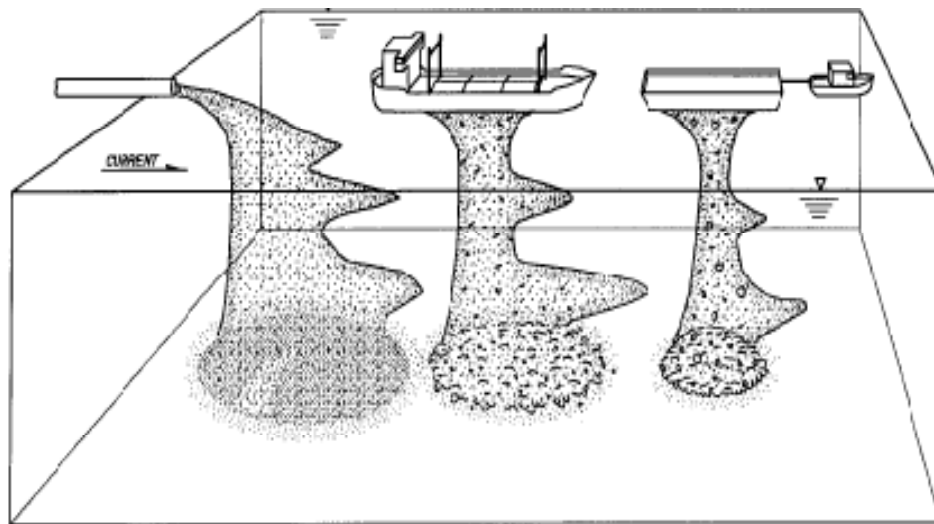


- Primena modela ravnotežne raspodele ima brojne nedostatke (ne uzima u obzir adsorpciju, difuziju) – stoga predstavlja vrlo konzervativan pristup.
- Najtačniji način procene količine polutanta koji tokom izmuljavanja dospevaju u površinsku vodu usled rastvaranja jesu laboratorijski testovi u kojima se simuliraju uslovi mešanja i razblaživanja
 - Ovakvi testovi su praktično neophodni za procenu ponašanja metala koji podležu kompleksnim reakcijama uslovljenim brojnim uslovima sredine pa je matematičko modelovanje sistema složeno



GUBICI U FAZI TRANSPORTA

- Nakon uklanjanja sediment se često transportuje do lokacije za predtretman, tretman ili konačno odlaganje (cevovodi, barže, kamioni).

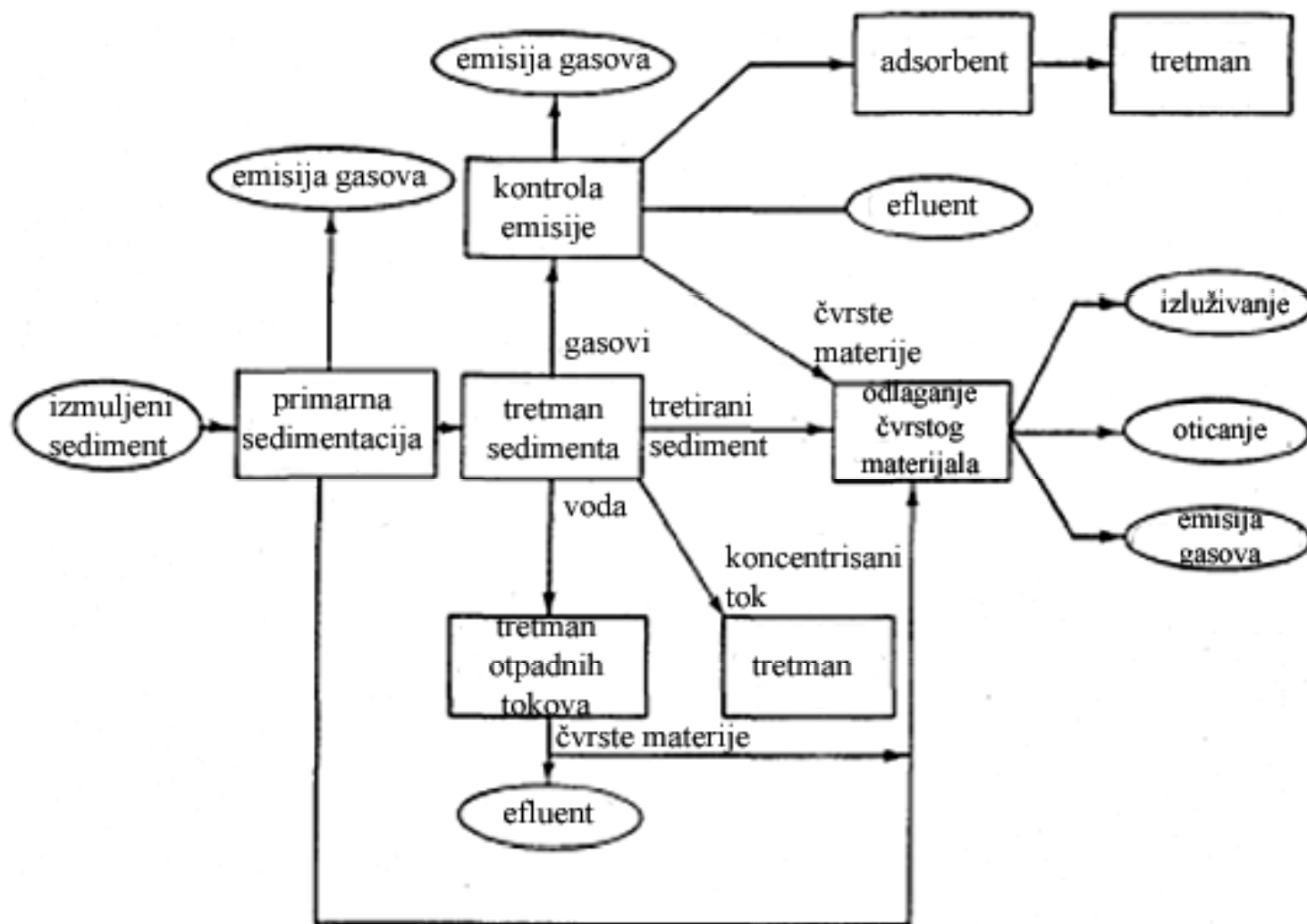


- Gubitke tokom transporta je jednostavnije kontrolisati nego predvideti jer se gubici dešavaju usled akcidentnih izlivanja i curenja, događaja koje je teško, ako ne i nemoguće, predvideti.

- Izlivanja i curenja će prouzrokovati gubitke suspendovanih čestica i rastvorene frakcije polutanata. Volatilizacija je jedan od puteva kontaminacije koji se donekle može predvideti i kontrolisati.

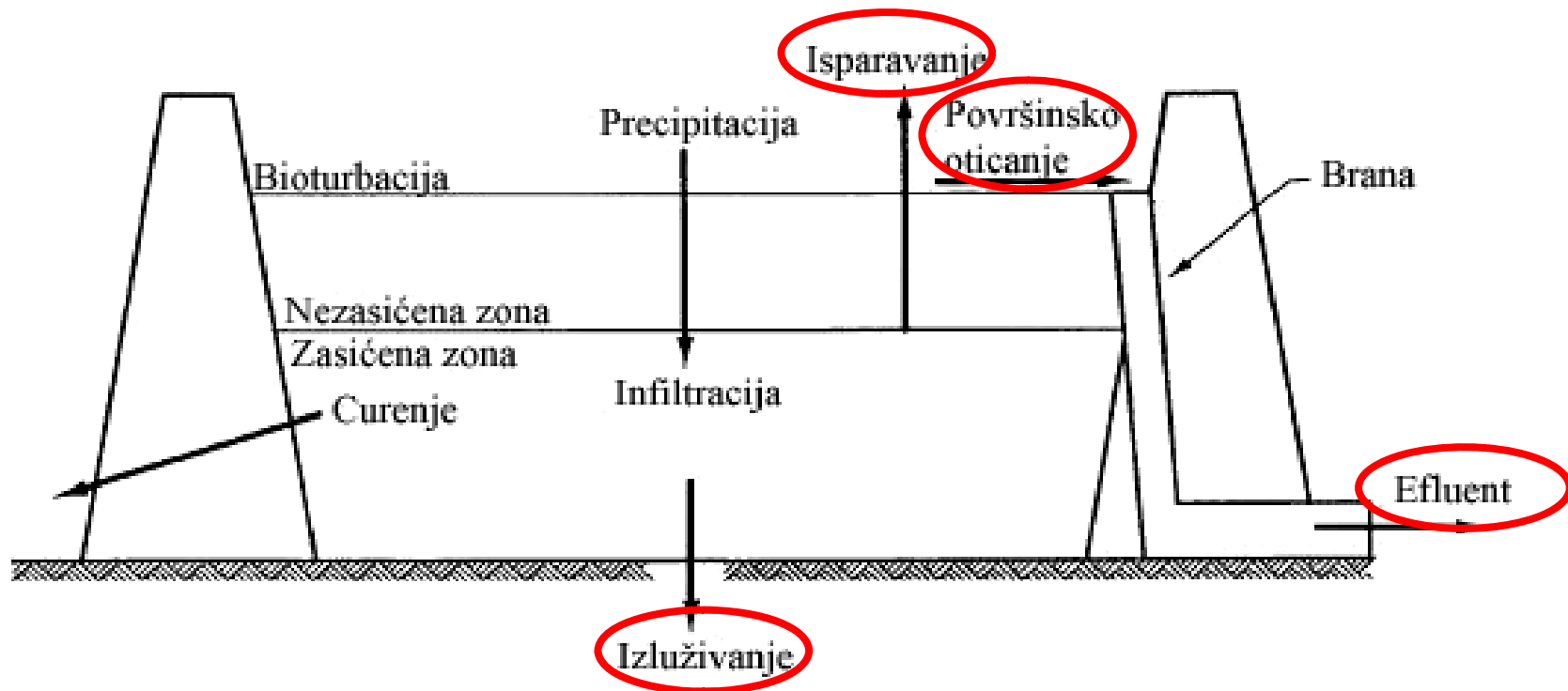


GUBICI U FAZI PREDTRETMANA/TRETMANA





Deponija za predtretman/tretman



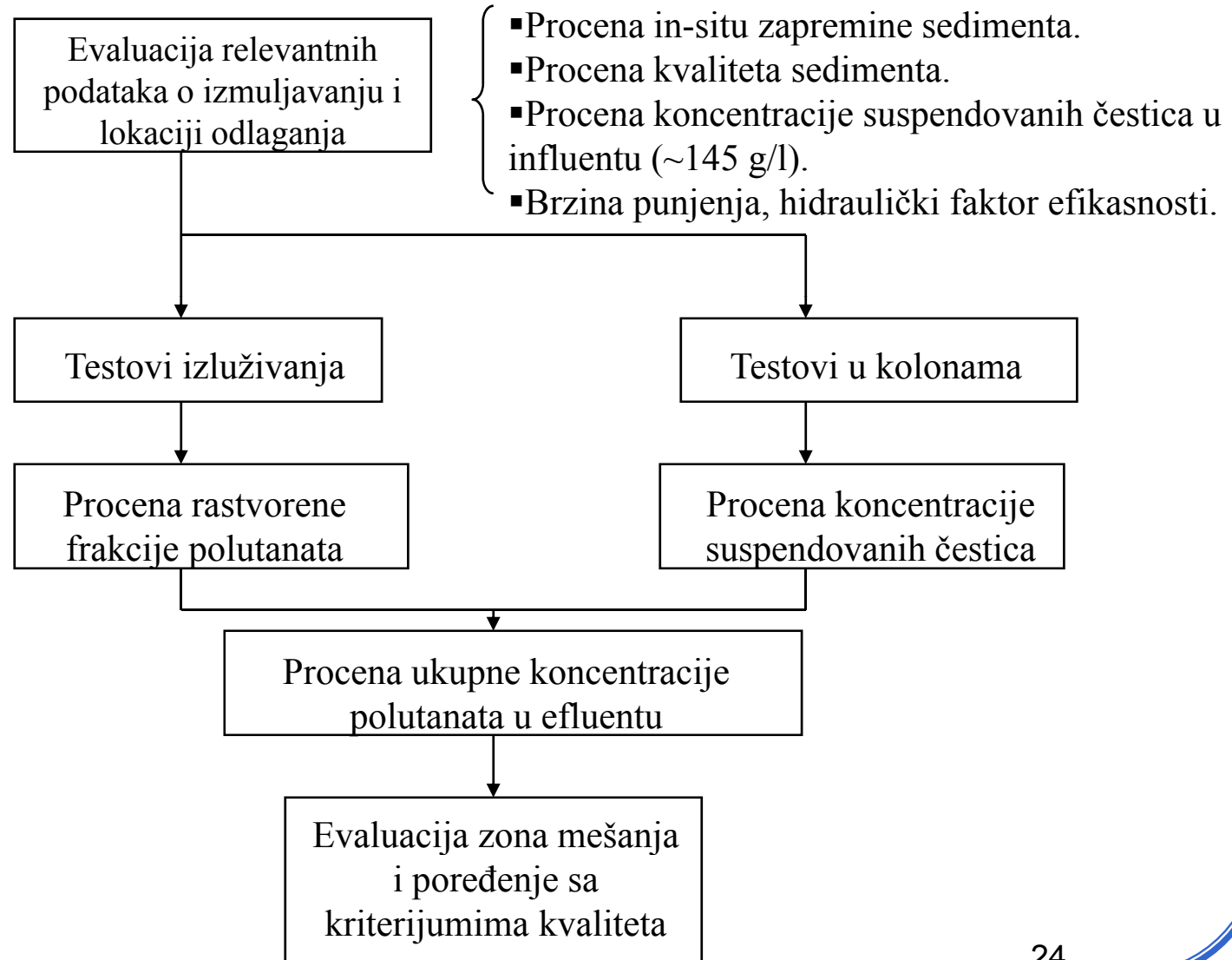
Uklanjanje suspendovanog materijala

- Uklanjanje suspendovanog materijala je zapravo najvažniji korak u tehnologiji prečišćavanja otpadnih tokova sa deponija jer se primenom ovog koraka postižu najveće koristi u poboljšanju kvaliteta efluenta.
- Procesi:
 - Hemijsko bistrenje dodatkom polielektrolita
 - U dobro dizajniranim i vođenim procesima flokulacije može da se postigne koncentracija suspendovanih čestica od 50 mg/l.
 - Filtracija preko granularnog materijala (šljunak, pesak, antracit) do koncentracija 5-10 mg/l.
 - Membranska mikrofiltracija.



Predviđanje kvaliteta efluenta – hidrauličko izmuljavanje

Procena kvaliteta efluenta





Predviđanje kvaliteta efluenta – mehaničko izmuljavanje

- Mehaničko izmuljivanje omogućava uklanjanje sedimenta skoro sa istim sadržajem suve materije i zapreminom kao u *in-situ* sedimentu, uz mali dodatak vode.
- Prema tome, *in-situ* sadržaj vode i polutanata, kao i koncentracija polutanata u influentu, su dobri parametri za predviđanje kvaliteta izmuljenog materijala.
- Veoma malo efluenta, a mala količina vode koja može da se javi imaće kvalitet porne vode.



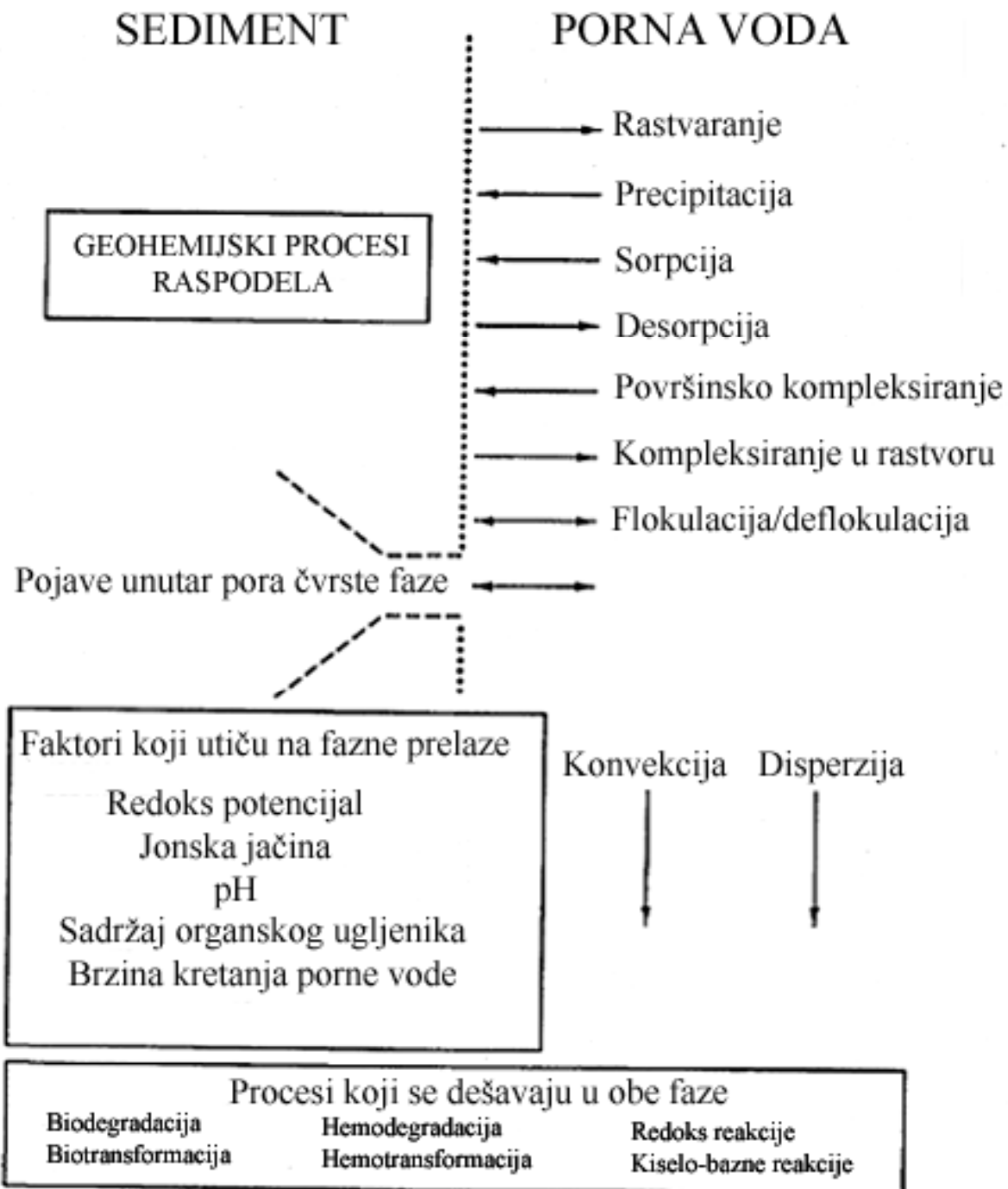
Izluživanje

- Putevi izluživanja:
 - Porna voda nakon primarne sedimentacije.
 - Kišnica ili voda nakon topljenja snega.
 - Podzemna voda ako je u kontaktu sa izmuljenim materijalom.
 - A za deponije delimično u vodi, i površinska voda.
- Izlužena voda ima sastav porne vode, a izluživanje predstavlja kombinaciju međufaznog prelaza polutanata sa izmuljenog materijala u pornu vodu i konsekutivnog kretanje porne vode.



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

FAZNI PRELAZI I FAKTORI KOJI IH KONTROLIŠU





- U stanju ravnoteže uspostavlja se konstantan odnos koncentracija jedinjenja u dve faze, a na granici faza heterogenog sistema se izjednačavaju brzine prelaza molekula jedinjenja iz jedne u drugu fazu:

$$K_d = \frac{C_S}{C_W}$$

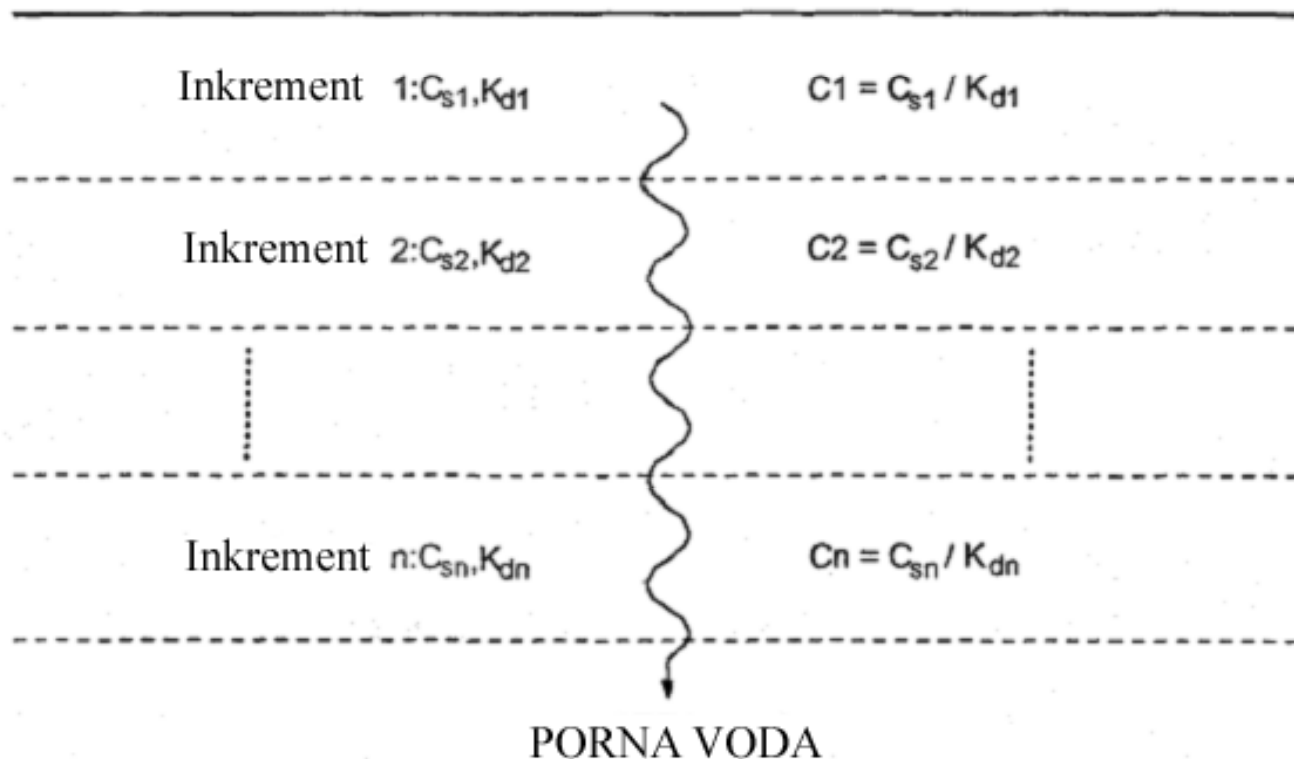
K_d = koeficijent raspodele jedinjenja između sedimenta i vode (l/kg)

C_S = koncentracija jedinjenja u sedimentu (mg/kg)

C_W = koncentracija jedinjenja u vodi (mg/kg)



Koncept lokalne ravnoteže



PORNA VODA U SVAKOM INKREMENTU DOLAZI U RAVNOTEŽU SA ČESTICAMA SEDIMENTA U DATOM INKREMENTU PRE NEGO ŠTO NASTAVI KRETANJE KA SLEDEĆEM INKREMENTU



- **Organski polutanti** se sorbuju za huminske i fulvinske kiseline koje čine rastvorenu organsku materiju. Budući da je rastvorena organska materija mobilna, rastvoreni organski ugljenik predstavlja faktor mobilizacije polutanata sa čvrste faze, a koncentracija polutanta u pornoj vodi može da se izračuna prema sledećoj jednačini:

$$C_{PW} = C_W (1 + K_C C_C) = \frac{C_S (1 + K_C C_C)}{K_d}$$

C_{PW} = koncentracija polutanta u pornoj vodi (mg/l)

C_C = koncentracija rastvorenog organskog ugljenika (kg/l)

K_C = koeficijent raspodele između organskog ugljenika i vode (l/kg)



- Koncept raspodele za **metale** nije primenljiv jer ukupna koncentracija metala u uzorcima sedimenta nije dostupna za izluživanje.
- Neophodna je modifikacija modela ravnotežne raspodele da bi se mogla proceniti koncentracija metala u pornoj vodi:

$$C_W = \frac{C_{SL}}{K_d}$$

C_{SL} = koncentracija metala koja može biti izlužena sa sedimenta (mg/kg)

- K_d i C_{SL} su zavisne od tipa sedimenta, a dodatno zavise od brojnih faktora uključujući redoks potencijal, pH, sadržaj ugljenika, sumpora, gvožđa i sadržaja soli.



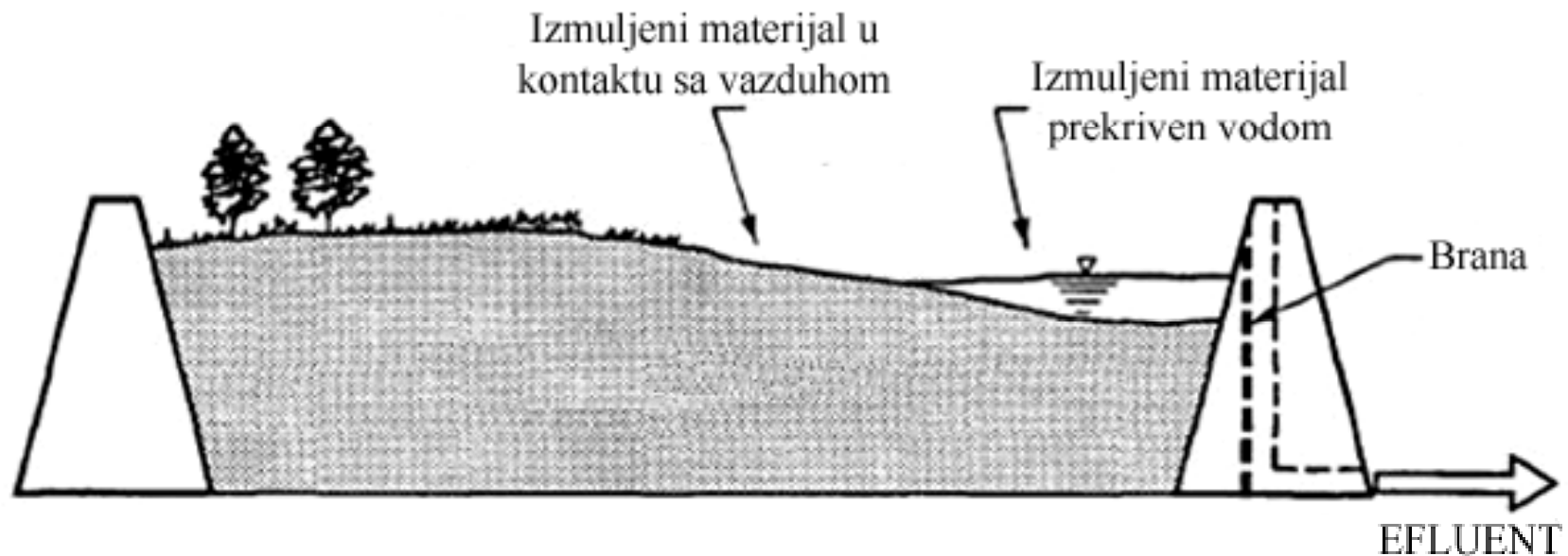
Tretman tečnih tokova

- U otpadnim tokovima može biti prisutan čitav spektar polutanata, a individualni se tokovi često razlikuju u koncentracijama i protoku, pa njihov tretman može zahtevati kombinaciju nekoliko tehnologija.
- Polutanti su u većini otpadnih tokova (izuzev u onom koji potiče od izluživanja) uglavnom vezani za suspendovane čestice, pa se problem u većini slučajeva rešava efikasnim uklanjanjem suspendovanog materijala.
- Uobičajeno korišćene tehnologije za tretman otpadnih voda su uglavnom dovoljne za postizanje odgovarajućeg kvaliteta za ispuštanje efluenta.



Isparavanje

- Isparavanje je fazni prelaz koji se dešava na granici faze tečnost/gas. Volatilizacija sa izmuljenog materijala podrazumeva stoga prvo desorpciju u vodenu fazu, a tek potom transfer u gasnu fazu.





- Tendencija nekog jedinjenja da podlegne isparavanju generalno je povezana sa Henrijevom konstantom:

$$H = \frac{C_{\alpha}}{C_W}$$

$$H = \frac{M_A p_A^*}{RTC}$$

C_{α} = koncentracija jedinjenja u vazduhu (g/cm³)

C_W = koncentracija rastvorenog jedinjenja u vodi (g/cm³)

M_A = molekulska masa jedinjenja A (g/mol)

p_A^* = napon pare čiste komponente A (atm)

R = univerzalna gasna konstanta

T = temperatura (K)

C = rastvorljivost jedinjenja u vodi (g/cm³)



- Jedinjenja sa visokom Henrijevom konstantom će imati tendenciju da isparavaju, a jedinjenja sa malom Henrijevom konstantom će imati tendenciju da ostanu rastvorena u vodi.
- Henrijeva konstanta je bolji pokazatelj tendencije ka isparavanju od napona pare:

	Lindan	Aroclor 1260
Napon pare (atm)	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
Henrijeva konstanta	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,3
Rastvorljivost u vodi (g/cm³)	7,3	$2,7 \cdot 10^{-3}$

- Brzina apsorpcije, odnosno isparavanja, zavisi i od turbulencija na granici faza vazduh-voda izazvanih vetrom.



Izmuljeni materijal bez kontakta sa vazduhom



$$N_W = K_{OL} (C_W - C_W^*)$$

N_W = fluks kroz granicu faza vazduh-voda ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$)

K_{OL} = koeficijent ukupnog transfera mase iz tečne faze (cm/s)

C_W = koncentracija rastvorenog polutanta u vodi (g/cm^3)

C_W^* = hipotetička koncentracija rastvorenog polutanta u ravnoteži sa “background” koncentracijom u vazduhu (g/cm^3)



- Ukupni transfer mase iz tečne faze zavisi od brojnih faktora uključujući uslove sredine i hidrodinamičke faktore koje je teško kvantifikovati. Empirijska jednačina (Lunney, Springer, Thibodeaux (1985)) uzima u obzir sve ove faktore, a zavisi samo od dva, brzine vetra i koeficijenta molekulske difuzije.

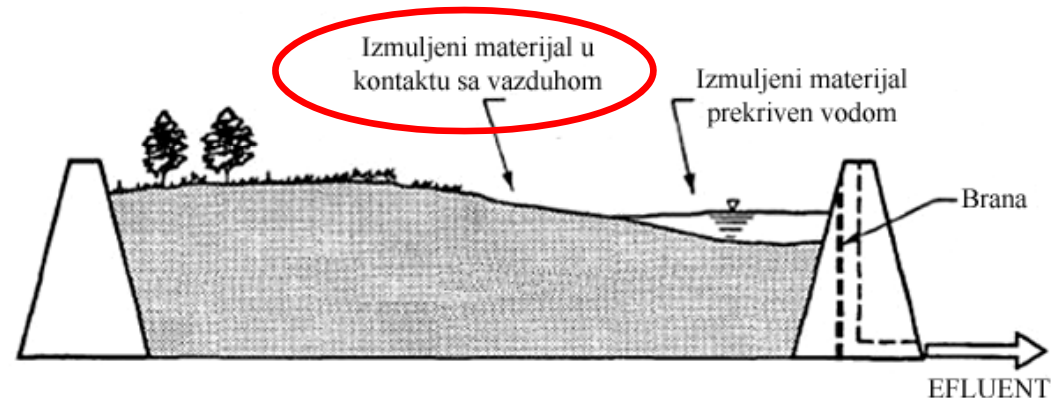
$$K_{OL} = 19,6V_X^{2,23} D_A^{0,667}$$

V_X = brzina vetra (milja/h)

D_A = koeficijent molekulske difuzije jedinjenja A u vodi (cm²/s)



Izmuljeni materijal u kontaktu sa vazduhom



- Isparavanje sa sedimenta koji je u kontaktu sa vazduhom je značajniji put isparavanja od prethodnog.
- Geotehničke osobine kao što su **poroznost i sadržaj vode**, hemijski faktori kao što su **koeficijenti difuzije u vodi i vazduhu**, i uslovi sredine kao što su **brzina vetra i relativna vlažnost vazduha**, utiču na brzinu isparavanja.
- Dodatno, procesi kao što su raspodela na granici faza vazduh-voda-izmuljeni materijal, difuzija toplotne energije, isparavanje vode, sušenje sedimenta i stvaranje pukotina, mogu imati značajan uticaj na emisiju isparljivih jedinjenja.



- Jednačina predstavlja idealizovani model difuzije koji opisuje kretanje jedinjenja u nezasićenoj zoni blizu granice faza vazduh-izmuljeni materijal. Emisioni putevi uzeti pri modelovanju su **isparavanje sa čvrste površine, desorpcija sa površine čestica u vodeni film koji okružuje čvrstu česticu, desorpcija iz vodenog filma u pore ispunjene vazduhom i difuzija gasne faze u porama izmuljenog materijala.**

$$n_e = \frac{\left(\frac{C_s H}{1000 K_d} - C_{ai} \right)}{\sqrt{\frac{\pi t}{D_{a3} \left(\varepsilon + \frac{K_d}{\rho_b} \right) + \frac{1}{K_G}}}}$$

n_e = fluks jedinjenja A kroz granicu faza čvrsto-gas u vremenu t (mg/cm²s)

C_{ai} = pozadinska koncentracija jedinjenja A u vazduhu u kontaktu sa čvrstom fazom (mg/cm³)

t = vreme proteklo od početne ekspozicije (s)

D_{A3} = koeficijent molekulske difuzije jedinjenja A u porama izmuljenog materijala (cm²/s)

ε_1 = poroznost izmuljenog materijala

ρ_b = gustina (g/cm³)

K_G = koeficijent transfera mase gasa (cm/s) gas side mass transfer coefficient



KONAČNO ODLAGANJE

- Odlaganje sedimenta podrazumeva smeštanje izmuljenog materijala na odabranu lokaciju uz dodatno obezbeđenje da se zagađenje ne raširi.
- Najbolja strategija za odlaganje zagađenog sedimenta da se izoluje u permanentno redukcionom okruženju - zagađeni sediment se prekriva sa čistim sedimentom da se dobiju stabilni anoksični uslovi što doprinosi niskoj rastvorljivost sulfida metala u odnosu na karbonate, fosfate i okside, a važno je zbog mobilizacije metala formiranjem kompleksa sa ligandima nastalim razgradnjom organske materije.
- Neophodno uspostavljanje “after-care” monitoringa.



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

HVALA NA PAŽNJI!