



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83179 (13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

B01J 20/16 (2008.01)

B01J 20/18 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНОЇ ВОДИ, ЯКИЙ БАЗУЄТЬСЯ НА ВИКОРИСТАННІ ЦЕОЛІТІВ

1

2

(21) 20031211800

(22) 12.06.2002

(86) РСТ/ЕР02/06501, 12.06.2002

(31) MI201A001362

(32) 28.06.2001

(33) IT

(46) 25.06.2008, Бюл. № 12, 2008 р.

(72) ВІНЬОЛА РОДОЛЬФО, БЕРНАРДІ АДРІАНО,
ГРІЛЛО ДЖОВАННІ, СІСТО РАФФАЕЛЛО

(73) ЕНІТЕКНОЛОДЖІЕ С.П.А

(56) WO 9965826, 23.12.1999, A1

US 5139682, 18.08.1992, A

US 4648977, 10.03.1987, A

WO 0037364, 29.06.2000, A1

(57) 1. Спосіб очищення води, забрудненої дихлоретиленом, вінілхлоридом, метилтретбутилетером або їх сумішами, який відрізняється тим, що очищенню піддають забруднену ґрунтову воду, пропускаючи її крізь проникний реактивний бар'єр, розміщений у відповідному місці

перпендикулярно до потоку ґрунтової води, реактивний агент якого складається з цеоліту типу ZSM-5 або морденіту з відношенням діоксид силіцію/оксид алюмінію > 50 та структурними каналами, розміри яких подібні до розмірів молекул забруднюючих сполук.

2. Спосіб очищення води, забрудненої дихлоретиленом, вінілхлоридом, метилтретбутилетером або їх сумішами, який відрізняється тим, що проводять очистку цеолітом типу ZSM-5 або морденітом з відношенням діоксид силіцію/оксид алюмінію > 50 та структурними каналами, розміри яких подібні до розмірів молекул забруднюючих сполук.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що воду очищують сумішшю цеолітів, вказаних у п. 1 або 2, в залежності від типу забруднювачів, присутніх у воді.

4. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що вода забруднена дихлоретиленом, а цеолітом є цеоліт типу ZSM-5.

Винахід стосується способу очищення води, забрудненої аполярними сполуками, який базується на використанні спеціальних цеолітів.

Зокрема, винахід стосується способу очистки води, забрудненої аполярними сполуками, які складаються з галогенованих органічних розчинників та ароматичних гідрокарбонів, який базується на використанні аполярних цеолітів, які мають структурні канали з особливими розмірами.

Спосіб за винаходом може бути звичайно використаний для очищення забрудненої ґрунтової води шляхом використання проникного реакційного бар'єру (PRB).

Звичайні PRB для очищення води, забрудненої галогенованими органічними розчинниками, оснований на системах, які використовують металевий наповнювач і/або гранульований активований карбон (GAC).

Перша система, яка слугує для зменшення вмісту металів, тільки діє на речовини, які допускають зменшення, такі як органо-хлоровані проду-

кти або метали з високим числом окислення (US 5 266 213, WO 92/19556).

Крім того, коли використовують залізо з нульовою валентністю, має місце зменшення проникності бар'єру, завдяки інкрустаціям, або осадження мінералів, які отримують від реакцій між іонами окислених металів і речовинами, вміщеними у ґрунтовій воді.

Другою системою є не специфічний абсорбент, що як такий є не дуже селектоспроможним по відношенню до інтерферуючих речовин, що присутні у воді, зокрема у ґрунтовій воді (іони, гумінові кислоти і т.д.).

Якщо її використовують для виробництва PRB, то вона спричиняє спустошення системи за короткі часи (дивись. Williamson, D 2000 Construction of funnel-and-gate treatment system for pesticide-contaminated groundwater / Chemical Oxidation and reactive barriers / Godage B. et al. Eds. In II Intle. Conf. On Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Monterey, CA, USA, Battelle Press, Columbus, (2000)), с 257 - 264).

(13) C2

(11) 83179

(19) UA

Schad, H 2000. Funnel-and-gate at a former manufactured gas plant site in Kalsruhe, Germany: design and construction. In: Chemical Oxidation and reactive barriers. Godage B. et al. Eds. II Intl. Conf. On Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Monterey, CA, USA, Battelle Press, Columbus, (2000), с 215 - 322.

Але, обидві системи не є ефективними при вилученні всіх основних забруднювачів, які часто одночасно присутні у забрудненій ґрунтовій воді під індустріальними місцями, яка часто вміщує аполярні сполуки, отримані від нафтової індустрії. Часто ці сполуки є високо токсичними продуктами, деякі з яких мають канцерогенну природу, з концентрацією у ґрунтовій воді, яка повинна відповідати жорстким обмеженням, встановленими законом.

Винайдений зараз процес очищення забрудненої води дозволяє ефективно і селективно вилучення вище наведених забруднювачів, залишаючи мінеральні солі нормально розчиненими у воді.

Тому, об'єктом винаходу є спосіб очищення води, забрудненої аполярними сполуками, який включає очищення води одним або більше аполярними цеолітами, які характеризуються відношенням діоксид кремнію - оксид алюмінію > 50 і присутністю структурних каналів, які мають розміри, подібні до розмірів молекул забруднюючих сполук.

Спосіб за винаходом є особливо ефективним при вилученні забруднювачів, які мають галогеновані розчинники, такі як тетрахлорид карбону, тетрахлоретилен (PCE), трихлоретилен (TCE), дихлоретилен (DCE), вінілхлорид (VC) та аліфатичні і / або ароматичні сполуки, отримані від нафтової індустрії, такі як метил-тербутилетер (MTBE), BTEX (бензол, толуол, етилбензол, ксилени), нафталін, 2 - метил-нафталін, аценафтен, фенантрен.

Звичайно спосіб за винаходом може бути використаний для очищення ґрунтової води, використовуючи PRB. В цьому випадку цеоліт формує активне середовище бар'єру, яке розміщене на місці перпендикулярно до потоку ґрунтової води, і яке при пересіченні з стовпом забрудненої води дозволяє очищення шляхом іммобілізації забруднюючих елементів.

Бар'єри можуть очищати ґрунтову воду, яка забруднена хлорованими розчинниками, циклічними і поліциклічними ароматичними гідрокарбонами і сполуками, які є особливо стійкими як до біодеградації, так і до адсорбції, такі як, MTBE або VC, з високою селективоспроможністю відносно неорганічних інтерферуючих продуктів.

VC є забруднювачем, який важко вилучити. Фактично, VC не достатньо утримується активованим карбоном і його вилучення потребує використання додаткових структур з використанням ультрафіолетових ламп.

Присутність MTBE у ґрунтовій воді також створює проблему, яку важко подолати і чий розчин потребує використання відносно дорогих матеріалів (Davis et al., J Env Eng., 126, с. 354, Квітень 2000р).

Цеоліти, які використовують у способі за винаходом, характеризуються присутністю структурних каналів, які мають розміри на рівні від 4,5 до 7,5 А.

Цеоліти, які мають структурні канали з розмірами на рівні від 5 до 7 А і відношення діоксид кремнію / оксид алюмінію > 200 , такі як, наприклад, сілікаліт, цеоліт типу ZSM-5, морденіт, є переважними для використання.

В результаті своєї селективоспроможності цеоліти мають більш високі абсорбційні властивості і функціональну тривалість, ніж ті матеріали, які зараз використовують у PRB, наприклад, активований карбон.

Завдяки властивостям цього реакційного середовища, які базується на розмірі структурних каналів, відповідним чином каліброваних для органічних молекул, і на високій аполярності, завдяки великих відношень діоксид кремнію / оксид алюмінію, що виключає будь-які типи взаємодії з іонами або полярними сполуками.

Тому, цеоліт має селективоспроможну взаємодію з молекулами аполярних забруднювачів, оскільки він повністю виключає полярні іони і молекули, нормально присутні у ґрунтовій воді разом з гуміновими речовинами, які мають більш високі розміри молекул, ніж його структурні канали.

Крім того, прийнятні суміші окремих цеолітів, дозволяють одночасне вилучення аліфатичних орґано-хлорованих продуктів, ароматичних гідрокарбонів, поліароматичних гідрокарбонів, характерних компонентів нафтових продуктів.

Цеоліт типу ZSM-5 і морденіт з відношенням $Si/Al > 200$ є матеріалами, відомими як молекулярні сита або носії для каталізаторів, але їх використання в якості активних компонентів для виробництва PRB ще не відоме з літератури.

Цеоліт ZSM-5 особливо прийнятний для аліфатичних, галоген-аліфатичних і моноароматичних молекул, таких як BTEX і галогенбензол-похідні.

Морденіт, з іншого боку, є прийнятним для ароматичних молекул з двома або більше ароматичними кільцями і галоген - і алкіл-заміщених.

Опис способів, які використані для виміру властивостей активних матеріалів

Загальна процедура

Матеріали, у кількості 10 мг, якщо інше не вказане, витримують у 20 мл води у трубці з тефлоновим затвором, закритим металевим фланцем з мінімальним простором над матеріалом, щоб дозволити переміщування; забруднюючу сполуку (до 100 мл водного розчину прийнятної концентрації) додають шприцом 100 мкл; проводять перемішування у системі повного обертання (порошковий міксер). В кінці реакції, через 24 години, цей час значно більший, ніж час зрівноваження, визначений для кожного адсорбенту, суміш центрифугують протягом 15 хв. при 700 об/хв. для відокремлення адсорбуючого матеріалу, а не адсорбовані забруднювачі визначають з їх залишковій концентрації у розчині. Кожне визначення проводять принаймні три рази. Для кожного визначення еталонну і контрольну речовину, яка вміщує рідину і забруднювач без адсорбуючого матеріалу, приготують при тих самих умовах. Цю процедуру проводять для всіх випробуваних забруднювачів.

Визначення часу зрівноваження

Від 10 мг до 1г абсорбуючого матеріалу залишають для витримування з 20 мл води, яка вміщує від 100 ppb до 5 ppm забруднювача при перемішуванні при кімнатній температурі протягом часу, який варіює від 15 хвилин до 48 годин. Рахують, що час зрівноваження є такий, через який абсорбція не зростає. При вивченні дії умов адсорбції використовують таку кількість абсорбуючого матеріалу, яка визначає адсорбцію принаймні половини забруднювача, який введений у контакт з ним.

Аналіз TCE, PCE, UC, ТОЛУОЛ, МТВЕ, нафталін, 2-метил-нафталін, аценафтен, фенантрен(розчин)

Водний розчин екстрагують гексаном у відношенні 5, 666 /1 (H₂O / гексан), у трубі, аналогічній до реакційної трубки; мілілітр гексану вилучають для аналізу GC-ECD або GC-FID. Контроль складається з того, що зразок без абсорбуючого матеріалу піддають дії такої самої обробки.

GC / MS аналіз ТОЛУОЛ / МТВЕ у суміші

Аналіз проводять прийнятних водних розчинів, вимірюючи забруднювачі у просторі над продуктом. Використовувалися системи GC/MS/DS Mod. MAT/90 Фіннігана; використовувалась газова хроматографічна колонка типу PONA (довжина 50 м × 0,21 I.D. і 0,5 мкм плівка) фірми Hewlett-Packard. Потік носія, виміряний при 35°C, склав 0,6 мл/хвилину (Гелій). У простір над речовиною було введено 500 мкл кожного зразка, який вилучають

(нагрітим) газовим шприцом з бутлю, який утримували протягом 2 годин при 70°C до досягнення зрівноваження. Мас-спектрометр працював у режимі E.I. при 70 електрон-вольтах і при розрізненні 1500 в межах мас на рівні 30 - 120 а.м.у. і при швидкості сканування, яка була такою, щоб отримувати спектр кожні 0,8 сек.

Дія іонної сили і рН на адсорбцію

Адсорбцію проводять при різних концентраціях CaCl₂ :5 - 100 mM; для визначення дії рН розчини випробували при рН 6, 7, 8, отриманих Натрій фосфатним 20 mM буфером.

Адсорбуюча реакція з реальною ґрунтовою водою

Була використана місцева забруднена ґрунтова вода. Хімічний склад випробуваних неорганічних компонентів був наступним:

Катіони (мг/л)

Залізо: 8,6; Нікель: 0,05; Марганець: 1,7; Свинець: < 0,01; Цинк: < 0,8.

Натрій: 371; Калій : 12; Магній: 60; Кальцій: 298;

Аніони (мг/л)

Карбонати : 475; Хлориди: 2300; Нітрати 13; Нітрити 3; Сульфати 14000.

Приклад 1

У таблиці 1 наведені дані про адсорбцію TCE за допомогою різних абсорбуючих матеріалів.

Таблиця 1

Адсорбція TCE за допомогою GAC і цеолітів

Адсорбент	Кількість (мг)	Адсорбована кількість (% від початкової кількості)
GAC	10,8	55
Сілікаліт	11,1	94
ZSM-5	13,3	97
β-цеоліт	11,4	33

Випробувані цеоліти, сілікаліти і ZSM-5, дають кращу дію, яка значно більше, ніж GAC β-цеоліт, хоча має структурні канали 7,5 Å з трохи більшими розмірами, ніж сілікаліт і ZSM-5, які мають розмір каналів 5 Å, мають відношення дюксид кремнію / оксид алюмінію 70, а тому нижче, ніж як для ZSM-5, 290, так і для сілікаліту

Величини цих відношень, які визначають більш високу полярність β-цеоліту, разом з різними розмірами структурного каналу, є відповідальними за різну поведінку абсорбуючих речовин.

Приклад 2

Адсорбційна кінетика була також визначена для сілікаліту, шляхом виміру кількості TCE, яка адсорбована за різний час. У прикладі були використані наступні умови.

Адсорбуючий матеріал, 10 мг, витримують у 20 мл води протягом 1 години у 20 мл трубі з те-

флоновим затвором, закритим металевим фланцем з мінімальним простором над матеріалом, щоб дозволити перемішування; потім додають TCE, приблизно 100 мл водного розчину прийнятної концентрації, щоб надати початкової концентрації 300 ppb розчину, який буде піддано адсорбції, перемішування проводять міксером

Наприкінці реакції, 2 мл водної фази вилучають шприцом і центрифугують у судині Епіндорфа при 1500 об/хв протягом 5 хв. для вилучення сілікаліту з розчину TCE.

TCE аналіз (розчин): водний розчин (1 мл) екстрагують гексаном (0,5 мл); 100 мкл екстракту вилучають для аналізу GC-ECD. Контроль проводять на еталоні без абсорбуючого матеріалу, який піддають такій самій обробці. Отримані дані наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Адсорбційна кінетика TCE/Сілікаліт

Кількість сілікаліту (мг)	Час (хвилини)	Адсорбований TCE (%)
10,8	5	76
10,1	10	81
10,3	15	90
10,5	30	92
11,3	45	93
10,0	60	93

З таблиці можна бачити дози, які дають найбільш короткий час адсорбції, на рівні 10 хвилин або менше.

Приклад 3

Адсорбційні ізотерми TCE на сілікаліті були отримані з експериментів по адсорбції з початковою концентрацією на рівні 50 ppb - 100 ppm. На фігурах 3 і 4 показані отримані

результати; кожна точка є середньою величиною трьох вимірів. Лінійність кривої на фігурі 1, яка визначена за методом Лангмуїра, показує хорошу відповідність даним ізотермі Лангмуїра (фіг. 1).

Ефективність адсорбції при умовах експерименту (10 мг адсорбуючого матеріалу у 20 мл води, забрудненої при різних концентраціях) показана на фіг.2.

Приклад 4

Різні експерименти по адсорбції були проведені у присутності солей з великими концентраціями.

Ніякої суттєвої дії іонної сили на адсорбцію TCE не спостерігалось (фіг.3).

Приклад 5

Адсорбція TCE на Сілікаліті у реальній ґрунтовій воді.

Вплив катіонів і аніонів, які нормально присутні у ґрунтовій воді, було досліджено, використовуючи, у реакції, реальну забруднену ґрунтову воду, в якій вміст сульфатів складав значно більше, ніж 10 г/л. Було додано 100 ppm TCE до 20 мл ґрунтової води при лабораторній реакції. Після витримання з 10 мг сілікаліту воду піддали аналізу і було виявлено, що кількість TCE, яка була вилучена з води склала більше, ніж 95%, що ясно продемонструвало адсорбційну селектоспроможність сілікаліту.

Приклад 6

Адсорбція PCE

Умови експерименту були такі самі, як і для TCE.

Таблиця 3

Адсорбція PCE сілікалітом

Кількість сілікаліту (мг)	Початкова кількість PCE (ppb)	Кількість адсорбованого PCE (% від початкової кількості)
11,4	250	94
11,4	500	96
11,8	750	96
12,0	1000	97

Приклад 7

Щоб продемонструвати конкурентноздатні дії двох сполук TCE і PCE, були проведені адсорбційні тести з сумішшю, яка вміщує обидві сполуки. Результати, які наведені у таблиці 4, показали

відсутність подавлення дії однієї забруднюючої сполуки іншою. При зростанні концентрації PCE від 200 до 1000 ppb адсорбція TCE по суті не змінювалася.

Таблиця 4

Адсорбція сумішей PCE і TCE

Кількість сілікаліту (мг)	Кількість TCE (PPB)	Кількість PCE (PPB)	Кількість адсорбованого TCE (%)	Кількість адсорбованого PCE (%)
12,0	1000	250	93	93
11,8	1000	500	93	95
10,8	1000	750	94	96
10,6	1000	1000	95	96

Приклад 8
Адсорбція VC
Випробування аліфатичних органо-хлорованих сполук не може виключати сполуку VC, яка є у цій групі найбільш складною сполукою з точки зору її руйнування.

На фіг. 4 наведена ізотерма Фреундліха, яка отримана при обробці VC сілікалітом; умови: 10 мг

адсорбуючого матеріалу, забруднювач у кількості між 550 і 5550 ppb, у 20 мл води.

Приклад 9

В цьому прикладі було порівняно адсорбційні властивості цеолітів і GAC.

Результати, отримані при умовах, аналогічних з попередніми прикладами, наведені у таблиці 5.

Таблиця 5

Адсорбція VC сілікалітом, ZSM-5 і GAC

Тип адсорбенту	Кількість адсорбенту (мг)	Початкова кількість VC (PPB)	Кількість адсорбованого VC (%)
Сілікаліт	10	555	94
Сілікаліт	10	1105	92
Сілікаліт	10	1660	93
ZSM-5	10	5550	94
GAC	10	5550	99
	10	555	45

Приклад 10
Адсорбція толуолу
Толуол рахується найбільш репрезентативною BTEX сполукою, яка присутня у мастилах і яка є нормально хімічною сполукою ароматичних гідро-

карбонів. Результати, отримані при концентраціях нормально присутніх у забрудненій ґрунтовій воді, наведені на фіг.5.

Порівняння між різними цеолітами при адсорбції толуолу наведені у таблиці 6.

Таблиця 6

Порівняння між різними цеолітами при адсорбції толуолу

Тип цеоліту	Кількість при тестуванні (мг)	Початкова кількість толуолу (ppm)	Кількість адсорбованого толуолу (%)
Сілікаліт	10,3	50	75
ZSM-5	10,2	50	85
β-цеоліт	10,2	50	15

Результати показують, що ZSM-5 і сілікаліт мають приміром однакову дію.

Приклад 11

Результати порівняння дії сілікаліту, ZSM-5 і GAC при адсорбції забруднюючих сумішей органо-

хлорованих і ароматичних гідрокарбонів наведені у наступній таблиці.

Умови: однакові з попередніми прикладами, 20 мл води, яка забруднена зазначеними концентраціями, час контакту вище, ніж час зрівноваження.

Таблиця 7

Порівняння дій сілікаліту, ZSM-5 і GAC при адсорбції сумішей толуол + PCE + TCE

Тип адсорбенту	Толуол	PCE	TCE	Толуол	PCE	TCE
	Початкова концентрація (PPB)			Адсорбована кількість (%)		
Сілікаліт	5000	100	1000	93	92	95
ZSM-5	5000	0	1000	98	98	99
GAC	5000	100	1000	78	48	52
		0				
		100				
		0				

Результати показують відсутність подавлюючої дії між різними молекулами відносно адсорбційних властивостей різних цеолітів.

Приклад 12

Дія сілікаліту і ZMS-5 є також ефективною при адсорбції сполуки MTBE, яка є складною до біодеградації і складною до очищення активованим карбоном. Порівняльні дані наведені у таблиці 8.

Таблиця 8

Порівняння між сілікалітом і ZSM-5 при адсорбції MTBE

Тип цеоліту	Кількість (мг)	Початкова кількість MTBE (PPb)	Кількість адсорбованого MTBE (%)
Сілікаліт	10,4	1000	96
ZSM-5	10,2	1000	98

Приклад 13

Було продовжено вивчення дії MTBE відносно GAC при різному часі контактування: для сілікаліту

- 1 година, для карбону - 4 години Результати наведені нижче

Таблиця 9

Порівняння дії активованого карбону і сілікаліту при адсорбції MTBE

Тип адсорбенту	Кількість адсорбенту (мг)	Початкова кількість MTBE (PPb)	Кількість адсорбованого MTBE (%)
Сілікаліт	10,1	1000	97
Сілікаліт	10,2	5000	96
Сілікаліт	10,0	20000	90
GAC	10,3	1000	80
GAC	10,1	20000	51
GAC	50,4	1000	88
GAC	50,2	20000	90

Як показують результати, порівняння є на користь сілікаліту.

Приклад 14

Суміші толуол / MTBE були випробувані сілікалітом, щоб виявити можливі взаємні подавляючі дії; далі на цих сумішах забруднювачів було порівняне дію сілікаліту і GAC.

Таблиця 10

Порівняння адсорбції сумішей толуол / MTBE за допомогою GAC / сілікаліта

Тип адсорбенту	Кількість адсорбенту (мг)	Кількість початкового MTBE (ppb)	Кількість початкового толуолу (ppb)	Кількість адсорбованого MTBE (%)	Кількість адсорбованого толуолу (%)
Сілікаліт	11,2	1000	5000	97	95
GAC	11,2	1000	5000	69	82
	51,5	1000	5000	82	83

На закінчення, було продемонстровано, що адсорбуючі властивості сілікаліту подібні до тих, що має комерційний продукт ZSM-5. Було підтверджено, що ці адсорбенти мають кращі адсорбуючі характеристики, ніж GAC.

Приклад 15

Поліциклічні ароматичні гідрокарбони

Було досліджено нафталін, як ароматичну сполуку з двома конденсованими кільцями, при цьому, експерименти по адсорбції були здійснені за допомогою сілікаліта, ZSM-5, MSA, ERS-8, морденіта, GAC.

Умови: час зрівноваження 24 години, 10 мг адсорбенту, 1 ррт нафталіну, у 22 мл води.

Таблиця 11

Адсорбція нафталіну різними адсорбентами

Тип адсорбенту	Кількість адсорбенту (мг)	Початкова кількість нафталіну (ppb)	Кількість адсорбованого нафталіну (%)
Сілікаліт	10,2	1000	18
ZSM-5	10,3	1000	33
MSA	10,5	1000	5
ERS-8	10,2	1000	5
Морденіт	10,5	1000	100
GAC	11,2	1000	72
GAC	50,5	1000	81

Приклад 16

Були випробувані молекули компонентів газойлю, зокрема 2-метилнафталіну, аценафталіну і фенантрени; результати, отримані при обробці

Морденітом і MSA при умовах: 10 мг адсорбенту у 22 мл води, яка вміщує 1 ррт забруднювача, наведені у таблиці 12.

Таблиця 12

Адсорбція поліциклічних ароматичних гідрокарбонів за допомогою морденіту і MSA

Тип адсорбенту	Початкова кількість 2-метилнафталіну (ppb)	Початкова кількість аценафталіну (ppb)	Початкова кількість фенантрени (ppb)	Кількість адсорбованого 2-метилнафталіну (%)	Кількість адсорбованого аценафталіну (%)	Кількість адсорбованого фенантрени (%)
Морденіт	1000	1000	1000	100	95	100
MSA	1000	1000	1000	15	5	22

Приклад 17

Порівняння між бар'єром із залізних частинок і цеолітним бар'єром.

На фіг.6 показаний ланцюг трансформацій, які зазнає тетрахлоретилен, при концентрації 1 ррт, у ґрунтовій воді, яка рухається з швидкістю Дарсі 1 м/день, у реакційному бар'єрі, який вміщує гранульований Fe°. Кінетику підраховували за даними Тратніка і інших (P.C. Tratnyek, T.J. Johnson, V.V. Scherer, G.R. Eykholt, GWMR, Fall 1997, pages 108-114), які припускають, що Fe° має реакційну поверхню $3,5 \text{ м}^2 / \text{см}^3$, тобто є найбільш специфічним серед відомих у літературі. На фіг.6 показана тенденція змін концентрації продуктів розпаду, відносно переміщення у бар'єрі: тетрахлоретилен (PCE) трихлоретилен (TCE) → дихлоретилен (DCE) + ацетилен і хлорацетилен (AC); дихлоретилен → вінілхлорид (VC) → етилен. Хлорацетилен швидко деградує у ацетилен і хлорид (фіг. 6).

PCE швидко розпадається, але подальша реакція продуктів його розпаду є повільнішою і потребує приблизно двох днів, що відповідає переміщенню у декілька метрів в бар'єрі, до отримання розпаду останнього небезпечного різновиду ланцюга, вінілхлориду. Це робить необхідним мати бар'єрну товщину, при цих умовах, принаймні 3 - 5 метрів.

Для бар'єрів із залізних частинок потрібно вказати на добре відомі з літератури обмеження, згідно з якими ефективність підтверджена тільки для декількох груп продуктів, які мають можливість зменшуватися, для аліфатичних хлорованих продуктів і для важких металів з високим номером окислення, наприклад, Cr^{+6} , U^{+6} ; функціональна залежність таких бар'єрів від присутності іонів, які значно знижують їх працездатність, також достатньо повно описана у літературі (Dahmke, A., E. Ebert, R. Kober and D/ Schafer. 2000. Laboratory and field results of Fe(0) reaction walls - a first resume. In: Proc. Intl. Conf. Groundwater Research, Rosbijerg et al. Eds. Copenhagen (2000), с 395 - 396.

Приклад 18

Функціонування цеолітного бар'єру.

Цеоліти, навіть з відносно великими розмірами частинок, завдяки їх мікроскопічній структурі, дозволяють значно вищі швидкості адсорбції, протягом часу, який може бути на рівні секунд, а тому і переміщення фракції у бар'єрі на сантиметри.

Товщина цеолітового адсорбуючого бар'єру не залежить від кінетики, а тільки від адсорбуючої властивості власно цеоліту відносно системи, яку потрібно адсорбувати.

На фіг. 7 показана модель, яка базується на адсорбційних ізотермічних даних функціонування цеолітного бар'єру після року, які виміряні на матеріалах, які використовували у способі за винаходом; ґрунтова вода, яка рухається з швидкістю 1 м / день, має забруднення 1 ррт у вигляді TCE. Після одного року, перші шари бар'єру товщиною приблизно 1 см, насичувалися, маючи повну кількість адсорбованого TCE, яка відповідає їх властивості, на основі ізотерми. Відповідно, TCE проходить з незмінною концентрацією. Донизу по потоку цього шару, концентрація падає дуже швидко (фіг.7).

З іншого боку, на фіг. 8, показаний графік просування фронту насичення за обчислений час у цеолітному бар'єрі при різних концентраціях у ґрунтовій воді і швидкості, яка прорахована також за даними щодо матеріалів, які використовують у способі за винаходом.

Цей графік може бути використаний для встановлення товщини, яка потрібна для підтримання ефективності бар'єру для певного періоду часу, маючи на увазі, що ґрунтова вода вміщує тільки TCE. Якщо присутні інші органічні молекули, то товщина, яка необхідна для адсорбування цих інших молекул, повинна бути додана до отриманої з графіка на фіг.8.

Однією з добрих властивостей цеолітів є те, що вони не створюють подавлення адсорбуючої дії однієї органічної молекули на частину іншої, і, над усе, те, що цеоліти не створюють умови для адсорбування частини іонів аж до високих концентрацій Це є особливо важливим так як, якщо матеріал також адсорбує іони, то він буде дуже швидко витрачатися, так як кількість іонів є часто у сотні або тисячі разів більше, ніж органічних молекул.

Абревіатури у тексті

PRB - permeal reactive barrier - проникний реакційний бар'єр;

GAC - granulated activated carbon - гранульований активований карбон;

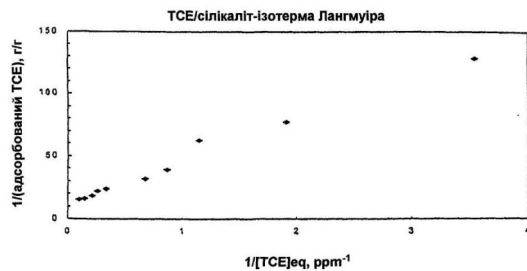
PCE - tetrachloroethylene - тетрахлоретилен;

TCE - trichloroethylene - трихлоретилен;

DCE - dichloroethylene - дихлоретилен;

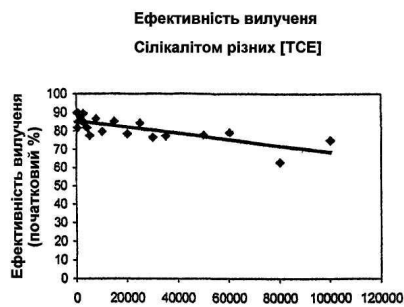
VC - vinylchloride - вінілхлорид;

MTBE - methyl-terbutylether - метил-тербутилєтер,
 BTEX - benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes
 - бензол, толуол, етилбензол, ксилени;
 AC - chloracetylene - хлорацетилен,
 GC - gasochromatography - газова хроматографія,
 ECD - electron-capture detector - електрозахоплюючий детектор;



Ізотерма Лангмуіра для адсорбції TCE на сілікаліті

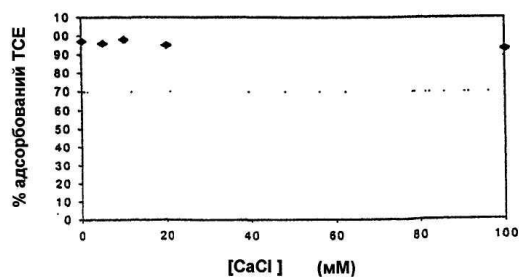
ФІГ.1



Ефективність вилучення TCE з різних розчинів сілікалітом

ФІГ.2

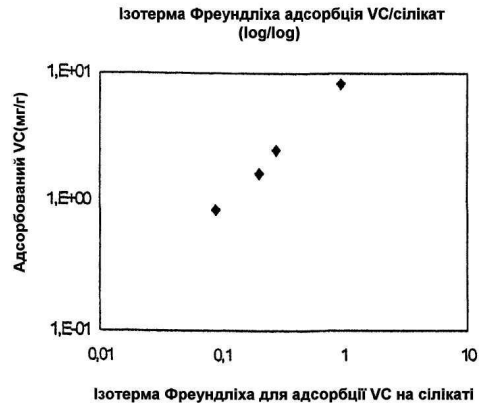
Вплив іонної сили при адсорбції TCE сілікатом [TCE]: 5ppm



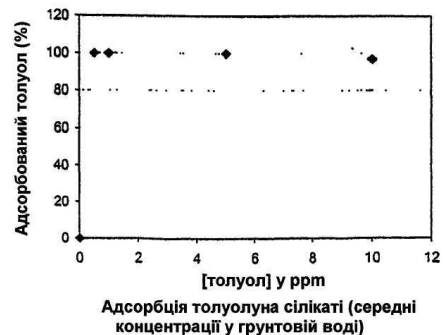
Вплив іонної сили

ФІГ.3

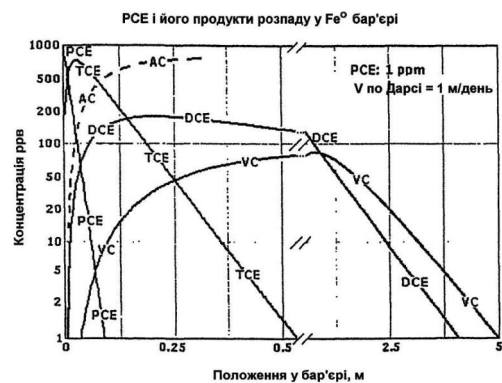
FID - field ionization detector - польовий іонізаційний детектор;
 MS - mass spectrometry - мас-спектрометр;
 E.I. - electronic impact - електронний імпульс;
 EV - electron Volt - електрон-вольт;
 a.m.u. - atomic mass unite - атомна одиниця маси;
 p.p.m - parts pro million - одна мільйонна частина;



ФІГ.4

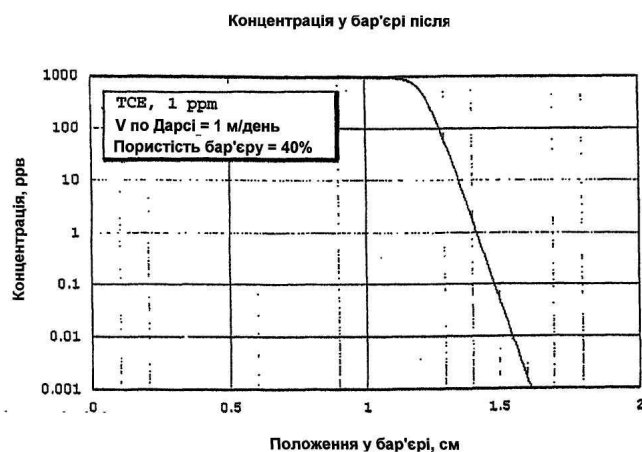


ФІГ.5



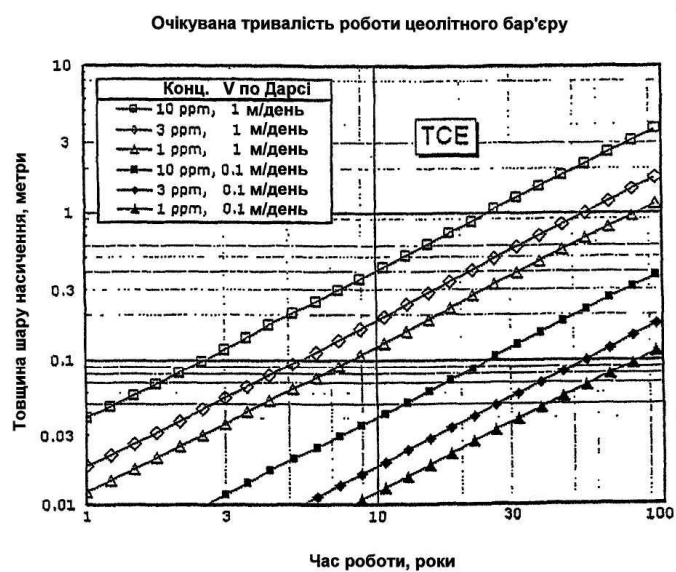
Трансформації, які зазнає тетрахлоретилен, при концентрації 1 ppm, у ґрунтовій воді, яка рухається при швидкості Дарсі 1/день, у реакційному бар'єрі, який вміщує гранульований Fe⁰.

ФІГ.6



Модель функціонування цеолітного бар'єру після одного року; ґрунтова вода рухається зі швидкістю 1м/день; забруднення: 1 ррт TCE

ФІГ.7



Просування фронту насичення з часом у цеолітному бар'єрі при різних концентраціях ґрунтової води і різних швидкостях

ФІГ.8