

**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВЕТИ ИВАН РИЛСКИ”
ГЕОЛОГО-ПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА “ХИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНА ГЕОЛОГИЯ”**

ВИКТОР ВЕНЦИСЛАВОВ ИВАНОВ

**ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА
ЗАМЪРСЕНИ ПОДЗЕМНИ ВОДИ IN SITU ЧРЕЗ
ПРОПУСКЛИВИ РЕАКТИВНИ БАРИЕРИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за получаване на научна и образователна степен
„доктор”
научна специалност: 010709 „Хидрогеология”

Научен консултант:
Проф.д.г.н.инж. Михаил Гълъбов

Рецензенти:
.....
.....

София, 2014г

Автор: Виктор Венциславов Иванов

Заглавие: Изследвания на възможностите за пречистване на замърсени
подземни води In situ чрез пропускливи реактивни бариери

Тираж: ____ бр.

- Избор на подходящи за целите на ПРБ опитни полета със замърсени подземни и/или повърхностни води;
- Избор на лабораторни опитни постановки за симулиране на процесите в полева ПРБ;
- Оценка на значението на полевата информация, за целите на ПРБ;
- Набелязване на основните критерии при проектането, изграждането и мониторинга на ПРБ;

• Демонстриране на възможностите на ПРБ да третират засегнати от различни видове замърсители подземни води при различни видове източници на замърсяване;

За постигане на целите са изпълнени следните дейности: в хода на работата е събрана, обработена и заложена в анализите голямо количество архивна информация, най-вече от публикации за световния опит в областта на реактивните бариери; при лабораторните изследвания са анализирани над 500бр. водни и от реагентните материали проби, взети от 7бр. тестови филтрационни колонии. Анализирана и обработена е полева информация от избраните два замърсени участъци, послужили като опитни полета за демонстриране на ефективността на полевите реактивни бариери.

За постигане на набелязаните цели са решени следните задачи:

- Наблюдавани са в лабораторни условия процесите на разпад на тестваните замърсители, техните трансформационни форми и свързаните с това реактивитетни промени, изразяващи се в значителни промени в химичния състав на водите, промяна на геохимичните условия на средата, възникването на физико-химични и биологични процеси;

- Оценен са филтрационните и миграционни параметри на ПРБ в лабораторни условия, в това число оценка и сравнение на редукионните капацитети на неизползвани (свежи) реагентни материали и взети от различни части на съществуваща полева реактивна бариера, след известен период на експлоатация;

- Според получените при лабораторните изследвания резултати е извършена прогнозна оценка за дълготрайната ефективност на реагентите от реактивната бариера;

- Решени са задачи, свързани с оразмеряването на ПРБ, като: предложена е подходяща методика за определяне на необходимото количество реагентен материал и критерии за оценка на минималният живот на експлоатация на бариерата;

- Решени са задачи, свързани с прогнозиране на миграцията на замърсителите в подземния водоносен пласт, повърхностно водно течение и самата реакционна бариера;

- Решени са задачи, свързани с демонстрация на пречиствателните способности на реактивните бариери, посредством създаване на триизмерни математически модели на замърсяването на подземните води със стандартни компютърни програми за моделни анализи;

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Авторът е публикувал две статии по темата на дисертационния труд:

- Пропускливи реакционни бариери – алтернативен метод за *in situ* пречистване на подземни води; Списание „Минно дело и геология“, брой 3-4/2013г.
- Пречистване на подземни води от разтворени хлоретилени с помощта на железни реактивни бариери; Списание „Минно дело и геология“, брой 5-6/2013г.

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд е представен в един том с обем 106 страници, в това число 65 страници текст, 48 бр. фигури, 11 бр. таблици, 41 бр. графики, 3 бр. графични приложения и 46 бр. библиографски заглавия. Изложението е направено в следните части:

I. Въведение в проблема

1. Видове технологични схеми за пречистване на подземни води *in situ*
2. Същност на технологичната схема ПРБ, предимства и недостатъци
3. Отстранявани замърсители и реакционни механизми
4. Лабораторни изследвания на реакционните механизми
5. Общ подход за проектиране и мониторинг на ПРБ

II. Експериментални изследвания

1. Премахване на органични замърсители
2. Премахване на неорганични замърсители

III. Оразмеряване на ПРБ

1. Уводни бележки
2. Оценка на процесите на миграция на замърсителите
3. Оценка на количеството реагентен материал за изграждане на РБ
4. Оценка на продължителността на действие на РБ
5. Пример за практическо приложение на технологията на ПРБ

Заклучение

Принос на дисертационния труд

Публикации по темата на дисертационния труд

Литература

1. ВЪВЕДЕНИЕ

1.1 АКТУАЛНОСТ НА ПРОБЛЕМА

В реализиране на екологични проекти по света и особено през последните 40 години, са вложени значителни усилия и ресурси. Въпреки значителния напредък при опазването на компонентите на околната среда, като въздух, почви, води и биосфера, то решението на редица проблемни въпроси тепърва предстоят пред човечеството.

Пропускливите реактивни бариери (ПРБ), са съвременна и алтернативна технология за полево пречистване на замърсени подземни води, привлякла голям научен и обществен интерес. Причината за популярността на ПРБ е приемливия баланс между оперативните разходи за изграждане, в това число проучване, проектиране, инсталиране и мониторинг и дългосрочния екологичен ефект от тяхното действие. Резултатите от практиката са доказали тяхната ефективност да неутрализират широк спектър от замърсители, които са скъпо струващи или трудни за обработка чрез някои от съществуващите алтернативни пречиствателни технологии.

Концепцията на ПРБ технологията е относително проста. Реакционните материали се внедряват във водоносния пласт така, че да попаднат на пътя на замърсения подземен поток, който под действието на естествения си градиент преминава през тях. Като основно предимство на реактивните бариери може да се отбележи, че след изграждането им няма оперативни разходи освен рутинни мониторингови наблюдения върху количество-качествените характеристики на подземните води, постъпващи и напускащи бариерата.

1.2 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Основната цел на дисертационния труд е изследването на възможностите за пречистване на замърсени подземни води на място, чрез една от съвременните алтернативни технологии, каквито са ПРБ.

В методичен ред основните цели, включват: проучване, изследване и обобщение натрупаната от световния опит техническа информация; класифициране на видовете реактивни бариери, реагентни материали, третираните замърсители и реакционни механизми; избор на подходящи за целите на ПРБ опитни полета със замърсени подземни и/или повърхностни води и лабораторни опитни постановки; оценка на значението на полевата информация, за целите на ПРБ; набелязване на основните критерии при проектирането, изграждането и мониторинга на ПРБ.

Друга важна цел на работа е демонстриране на възможностите на ПРБ да обработва замърсени води в реално съществуващи замърсени територии. За целта са избрани две опитните полета: на Битерфелд - Германия, представляващ регионално тежко замърсен с органични (алифатни и ароматни) халогенирани въглеводороди подземен водоносен пласт; и в район северно от гр.Панагюрище – България, в участък на източното насипище, причиняващо силно замърсяване на повърхностните и подземни води в долината на р.Мареш, с комплекс от неорганични замърсители.

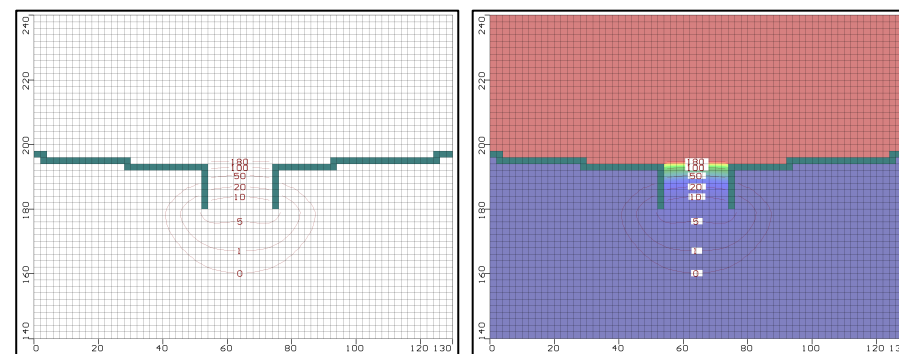
За постигане на целите са изпълнени следните дейности: в хода на работата е събрана, обработена и заложена в анализите голямо количество архивна информация, най-вече от публикации на световния опит в областта на реактивните бариери; при лабораторните изследвания са анализирани над 500 бр. водни и от реагентните материали проби, взети от 7 бр. експериментални филтрационни колони. Анализирана и обработена е и полева информация от избраните два замърсени участъци, послужили като опитни полета за демонстриране на ефективността на полевите реактивни бариери.

Постигането на поставените цели е свързано с решаване на следните основни задачи:

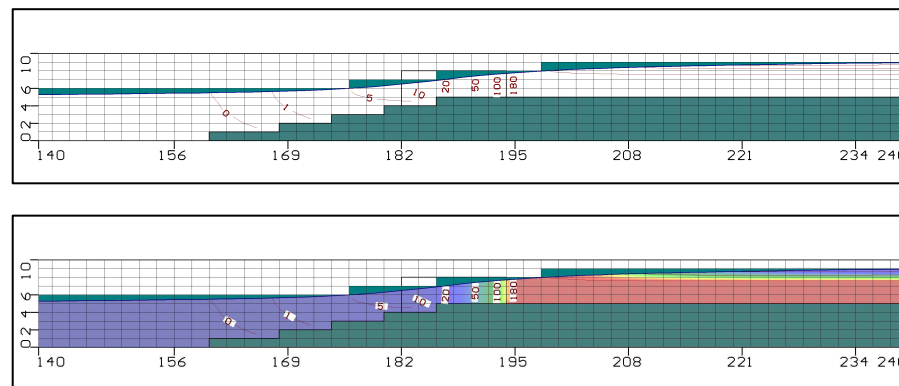
- Сред поставените при лабораторните изследвания задачи са наблюдение на цялостните процеси на разпад на основните замърсители, техните междинни форми на разпад (ако има такива) и свързаните с това реактивни промени, изразяващи се в значителни промени в химичния състав на водите, промяна на геохимичните условия на средата, възникването на физико-химични и евентуално биологични процеси;
- Оценка на филтрационните и миграционни параметри на ПРБ в лабораторни условия; в това число оценка и сравнение на редукционните капацитети на неизползвани (свежи) реагентни материали и взети от различни части на съществуваща полева реактивна бариера, след известен период на експлоатация;
- Според получените при лабораторните изследвания резултати е извършена прогнозна оценка за дълготрайната ефективност на реагентните материали от реактивната бариера;
- Задачи свързани с проектирането на ПРБ, като: да бъде предложена подходяща методика за определянето на необходимото количество реагентен материал и оразмеряване на минималния срок на експлоатация на бариерата;
- Задачи свързани с прогнозиране на миграцията на замърсителите в подземния водоносен пласт и/или повърхностно водно течение и в самите бариери;
- Задачи свързани с демонстрация на пречиствателните способности на реактивните бариери, посредством създаване на триизмерни математически модели на замърсяването на подземните води със стандартни компютърни програми за моделни анализи;

1.3 СТРУКТУРА

Дисертационният труд е разработен в методическа последователност и съдържа три основни части. *Част първа* има за цел да представи актуалността на разглежданите проблеми, да направи кратко резюме на натрупания от световния опит научна информация за използваемостта и приложимостта на пропускливите бариери, да формулира целите на проучването, да набележи насоките на работа и актуални задачи



Фиг.25; Миграция на медни йони през реактивната бариера – изглед в план



Фиг.26; Миграция на медни йони през реактивната бариера – изглед в разрез

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С представената дисертационна работа авторът дискутира в методична последователност въпроси, свързани с едни от най-значимите екологични проблеми - замърсените подземни води. Обърнато е внимание на усилията, свързани с превенция, овладяване и предотвратяване на щетите от замърсяване на подземни води и за подобряване на техните качества.

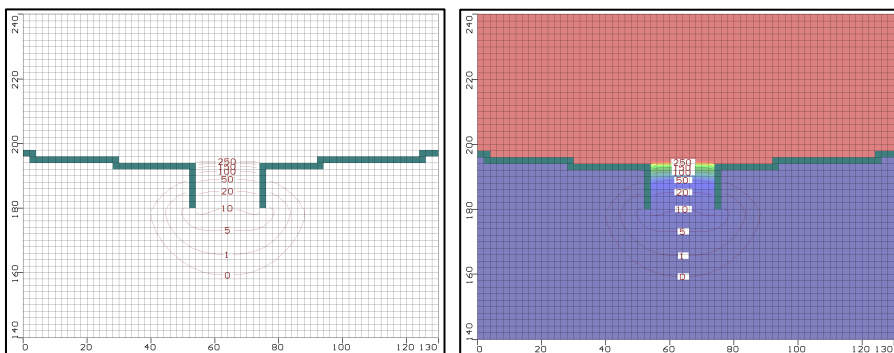
Темата на дисертационния труд е изследването на възможностите за пречистване на засегнати от замърсяване подземни води на мястото на замърсяване чрез една от съвременните алтернативни технологии за тяхна рехабилитация - *пропускливите реактивни бариери (ПРБ)*.

Въз основа на натрупания български и световен опит в тази област в методичен ред са поставени основните цели на настоящата работа:

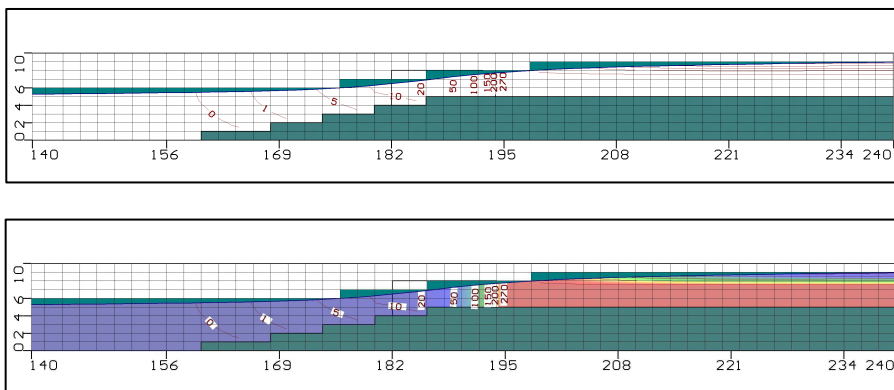
- Поучване и обобщение на натрупаната от световния опит техническа информация за техниките за пречистване на замърсени води и мястото на ПРБ сред тях;
- Класифициране на видовете реактивни бариери, реагентни материали, третираните замърсители и реакционни механизми и пр.;

сорбционните процеси, т.е. при отсъствие на дисперсионни процеси ($D=0$) и дифузионно изнасяне на замърсител ($q=0$).

За решаването на втората миграционна задача, реактивната бариера е представена, като среда с миграционни параметри, отличаващи се от тези в участъците преди и след бариерата. За моделните изчисления са използвани следните параметри: $\kappa_{Al}^{2+} = 0,2 (\text{h}^{-1}) = 4,8 (\text{d}^{-1})$; $\kappa_{Al}^{3+} = 0,1 (\text{h}^{-1}) = 2,4 (\text{d}^{-1})$; Стойностите на реакционните константи за двата основни замърсители, са подбрани в аспект на голям запас, поради краткосрочността на проведените експерименти. Резултатите от моделните изследвания в реактивната зона са дадени на Фиг.23,24,25 и 26.



Фиг.23; Миграция на алуминиеви йони през реактивната бариера – изглед в план



Фиг.24; Миграция на алуминиеви йони през реактивната бариера – изглед в разрез

за решение. *Част втора* включва методиката на провеждане на приложените експериментални изследвания, дискутира и обобщава получените резултати, като дава изводи и заключения. Самите експериментални изследвания представляват симулиране в лабораторна среда на условията, при които би функционирала реална полева реактивна бариера. *Част трета* включва използването на получените при експерименталните изследвания резултати за оразмеряване на реактивни бариери и демонстрация на пречиствателната им способност при дадения реагентен материал и конкретен пример за реално съществуващо замърсяване. Към последната част от работата е предложен подход за определяне на количествата реагентен материал в бариерата, което да гарантира пречистване на замърсените води в продължение на нейния експлоатационен срок. С цел демонстриране на пречиствателните способности и посредством триизмерно математическо моделиране с помощта на компютърна програма *MODFLOW* и нейния пакет за решаване на миграционни задачи *MT3D* е създаден модел на работата на примерна бариера.

Благодарности:

Издавам своята признателност и най-искрена благодарност на своя научен консултант проф. дгн М.Гълъбов, който с цените си напътствия и бележки, оказва неocenима помощ при разработката на настоящата работа.

Благодаря на всички колеги от катедра „Хидрогеология и Инженерна Геология“ на МГУ, който оказаха значителен и решаващ принос за моето професионално оформяне и израстване.

Издавам благодарности и на колегите си от Департамента по Приложна Геология, към Кийлския Университет – реп.Германия, които със своя опит в областта на пропускливите реактивни бариери и предоставената научно-техническа база, спомогнаха за разработката на дисертационната работа.

1.4 СОБСТВЕН ПРАКТИЧЕСКИ ПРОНОС

Практическият принос на автора се състои в самостоятелната подготовка, провеждане, пробовземане, проучване и анализ на резултатите от лабораторните изследвания. Проведени са и полеви проучвателни мероприятия на двете избрани опитни полета.

1.5 ПРИНОС НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

С представената дисертация авторът дава един методичен научен подход за действие и справяне с едни значими екологични проблеми, като замърсените подземни водни тела (пластове). Подходът може да се прилага с успех и при замърсени повърхностни водни течения, а също така и при комбинирани замърсявания на повърхностните и подземните води, което е едно от най-големите предимства на методиката. В описаните два примера на регионално замърсяване, първият е за замърсени подземни води (Битерфелд, Германия), докато вторият е за комбинирано замърсяване на повърхностни и подземни води (Панагюрище).

Предложената методика е приложима при комплексно замърсяване на води и при наличието на повече от един замърсител, което е и най-честия случай при антропогенно замърсяване. Също така методиката е приложима и за някои от по-сложните за обработка замърсители, каквито са случаите с наличието на междинни метаболитни форми на замърсители; такъв е и първият от цитираните примери на замърсяване на подземните води с органични халогенирани въглеводороди.

Отделено е внимание на въпроса, свързан с гарантиране на ефективността на ПРБ в техния експлоатационен срок. Оценени са факторите, оказващи влияние в дългосрочен план върху ефективността и са дадени примерни подходи за правилно оразмеряване на една реактивна бариера. Отчетени са и констатираните недостатъци и слабости по

отношение на предварително зададените критерии и цели. Отбелязани са и насоките в които могат да бъдат направени допълнителни проучвания, с цел подобряване на параметрите на работа и ефективността на бариерите.

Създаден е триизмерен математически модел на замърсяването на засегнатия терен, даден като примерен опитен участък (Източно насипище в района на Асарел, северно от гр.Панагюрище), заедно с параметрите на замърсените територии.

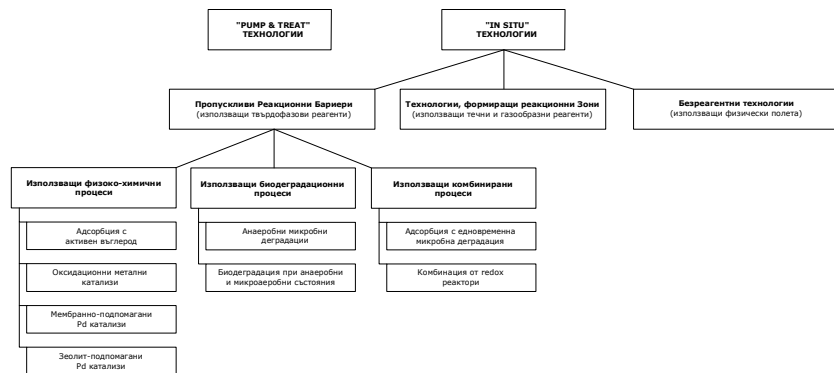
Създаден е триизмерен математически модел на примерна реактивна бариера, като визуално са демонстрирани възможностите ѝ да неутрализира разтворените замърсители в срока на нейната експлоатация.

Оценена е перспективността на реактивните бариери, освен основното си предназначение, като приложна технология за постигане на екологичен ефект върху за замърсени води, също така да бъде използвана за технологичен добив на ценни елементи (метали), които са се явявали разтворени в течната фаза замърсители.

2. ИСТОРИЯ НА РАЗВИТИЕ НА ТЕХНОЛОГИИТЕ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ И МЯСТО НА ПРБ СРЕД ТЯХ

Пречистването на подземните води, като самостоятелно обособена дисциплина води своето начало от началото на 70-те години. Тогава е създадена концепцията на "изпомпай и обработи" технологията, при която замърсената вода от пласта се изпомпва чрез сондажен кладенец или друг технически способ и се обработва по подходящ начин до премахване на разтворените замърсители, след което водата се връща обратно в пласта. Тази техника за пречистване на подземните води е широко използвана и до днес, а в редица случаи (например при дълбоко залегащи водоносни пластове) тя е единствена или най-удачна алтернатива.

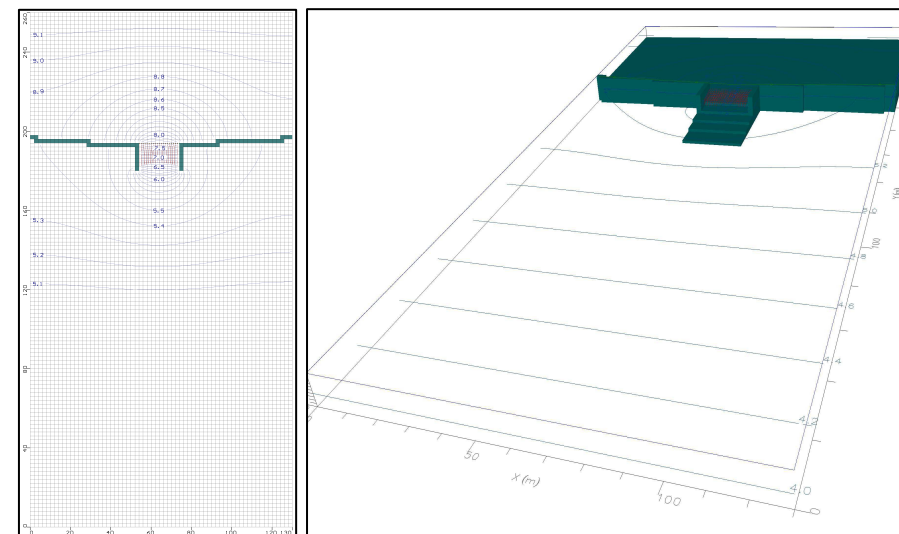
През последните 20 години са създадени нови алтернативни техники за пречистване на замърсени води, които са по-евтини, пасивни в смисъла на отсъствието на оперативни и енергийни разходи, а в много случаи и по-ефективни от старите методики. Това са технологиите на място (*in situ*), при които замърсените води се обработват в самия пласт. Технологиите за пречистване на подземните води са дадени на **Фиг.1**.



Фиг.1 Схема с технологии за пречистване на подземни води

Една от най-обещаващите разновидности на новия подход за пречистване на подземните води са пропускливи реактивни бариери (ПРБ). Те представляват запълнена с реагентен материал преграда, която се поставя така, че да пресече пътя на миграция на замърсеното тяло в пласта. Пластовата вода преминава свободно през порестата структура на бариерата под въздействието на естествения си градиент на движение, а

във и след бариерата. При решаването на филтрационната задача, сечението на бариерата трябва да е проектирано така, че да съумява да пропуска необходимото водно количество. Разпределението на напорите е показано на **Фиг.21**. С помощта на миграционната задача се постига оразмеряването на ширината на бариерата. Това се постига чрез пускането на частици (потенциални замърсители) на входа на бариерата по посока на движение на потока. **Пример:** за случая на тези моделни изчисления, ширината на бариерата - L зависи от произведението на скоростта на потока през бариерата - V и контактното време - t_k ; за тези експерименти е установено че е необходимо около 24 часа за пълното елиминиране на йоните на основните метални замърсители алуминий и мед. $L = V \cdot t_k = k \cdot I \cdot t_k = 100.0,11.1 = 11\text{m}$. При коефициент на филтрация на железните гранули от бариерата - $k = 100\text{m/d}$ и напорен градиент в бариерата - $I=0,11$. Ширината е оразмерена на 12м. в аспект на сигурност. Резултатите от миграционната задача са дадени на **Фиг.22**.

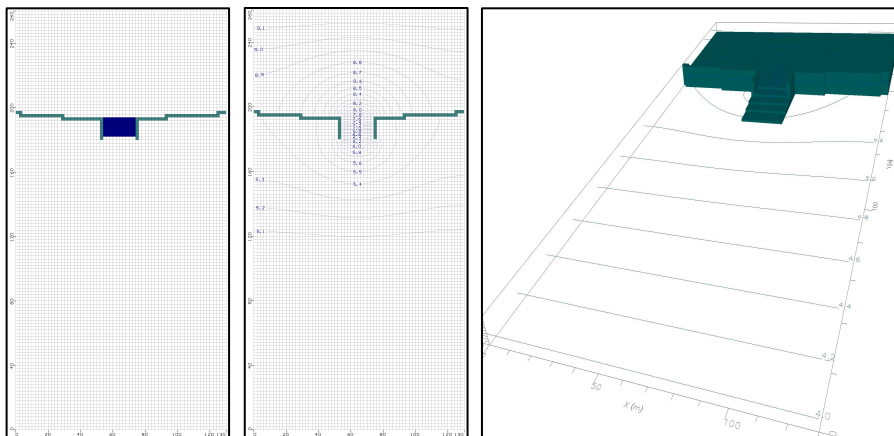


трябва да бъде проектирана така, че да гарантира ефективното пречистване на водите в продължение на целия експлоатационен период, т.е. трябва да бъдат отчетени всички неблагоприятни фактори, които евентуално биха повлияли върху реактивитета на бариерата. Скоростта на подземния поток през реактивната бариера е значително по-висока, в сравнение със скоростите в участъците преди и след нея. Това се дължи на значителната деформация на структурата на водния поток. Скоростта на потока през бариерата и респективно неговия градиент са в пряка зависимост от филтрационните свойства на реактивните материали и от напречното сечение на реактивната врата. Обикновено филтрационните свойства на реакгентните материали са с относително постоянни параметри и са с предварително известни стойности. Поради последното, може да се каже, че скоростта на потока през бариерата, зависи изключително от нейното сечение, при постоянен дебит на потока.

За успешното елиминироване на замърсителите е необходимо, т.нар. технологично време за престой на водата в реактивната зона. В случая на комплексно замърсяване на водите (каквото е случая на полиметалното замърсяване), обикновено бариерата се оразмерява спрямо времето на престой за този замърсител, за който е необходимо най-дълго време за елиминация.

В случая на замърсяването в участъка на Източното насипище и според информацията от предварителните проучвания, реактивната бариера трябва да съумява да пречиства поток с дебит $Q=13 \text{ l/s}$, от които 11 l/s от повърхностния отток и около 2 l/s от подземния отток. Посоченото водно количество представлява определеното средногодишно отточно количество през профила на бариерата.

За реактивната бариера е създаден отделен математически модел. Той е с дължина 130м, ширина 260м и дълбочина 10м и е показан на *Фиг.20* и *Фиг.21*.



Фиг.20; Моделна среда с реактивна бариера тип „фуния и врата“;

Фиг.21 а) Пиезометрична карта в моделната среда; б) Моделна среда-триизмерен изглед

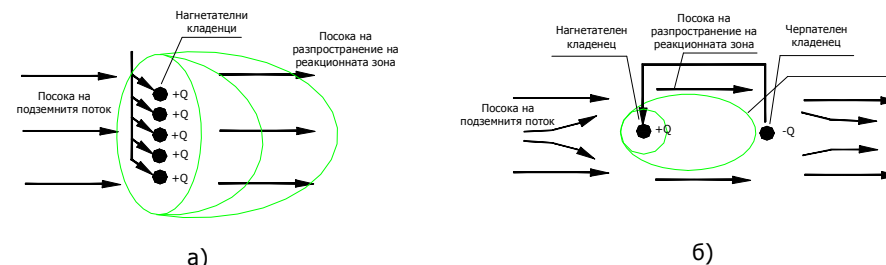
Съобразно сумарното водно количество, оразмерената бариера има следните геометрични характеристики: $D/Ш/В=20 \times 12 \times 3 \text{ м}$. Напречното сечение на бариерата е: $20 \times 3 = 60 \text{ м}^2$. Реактивната бариера и шлицовата стена са показани на *Фиг.20* и *21*.

Калибрирането на модела се състои в решаването на две отделни задачи: филтрационна и миграционна (подобно при първия модел). При първата се моделират хидродинамичните условия и се определя разпределението на напорите в зоните преди,

бариерата се явява преграда само за разтворените в нея замърсители, които биват трансформирани до нетоксични и по-малко опасни имобилизирани форми.

Фазовото състояние на реагентите използвани в *"in situ"* технологиите може да е твърдо, течено или газообразно. ПРБ могат да бъдат изградени само от твърдофазови материали. В зависимост от третираните замърсители и избраната схема на пречистване, най-често използваните ПРБ материали са някои метали, химически субстанции, някои почви, скални и полускални материали, които притежават реагентни способности или с присъствието си спомагат за достигане до подходяща за редуцията на замърсителите геохимична среда в бариерата. Използваеми са и някои органични материали като дървени стърготини, листа и др. Последните се използват основно като среда, подходяща за развитие на микроорганизми, които с дейността си биха благоприятствали директно или индиректно за пречистване на водите.

Приложение намират и технологии, при които реагентите са течности или газове. Това са технологии формиращи реакционни зони, които работят на принцип различен от този на ПРБ. Технологията се изразява в нагнетяване на реагентен разтвор или газове в пласта, чрез система от нагнетателни или нагнетателно-черпателни кладенци. Първата схема е по подходяща за водоносни пластове с по-добри филтрационни свойства и добре изразена структура на подземния поток, където след първоначалното инжектиране на реагентния разтвор или газ, реакционната зона се разпространява изключително за сметка на конвективния пренос в пласта, т.е. по посока на придвижване на подземните води. Втората схема е известна още и като схема на реинжекция. Тя позволява значително по-добро управление и третиране на замърсеното тяло, където скоростта и посоката на разпространение на реакционната зона може да се коригира с промяна на дебита и поляритета на кладенците. Схемата е особено подходяща за пластове със забавен водообмен и в условията на басейн с ниски скорости на подземните води. Принципно схема на формиращите реакционни зони технологии, е показано на *Фиг.2*.



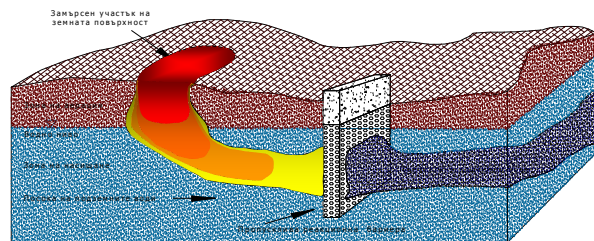
*Фиг.2, Разновидности на формиращите реакционни зони технологии;
а) Нагнетателна схема, б) нагнетателно-черпателна схема (реинжекция)*

Сравнително рядко използвани, но с голям потенциал за развитие са безреагентните технологии; като пример за тях е използването на електричните полета. Има опити за използването и на други физически полета, като технология за пречистване на замърсени води.

2.1 ДЕФИНИЦИЯ ЗА ПРБ

Като дефиниция за Пропусклива Реактивна Бариера (ПРБ) може да се даде следната формулировка: това е инсталиране на реагентен материал под земната повърхност така, че внедреното тяло да пресече пътя на замърсения подземен поток, като осигури безпрепятственото преминаване на водите през порьозната си структура и преобразува

замърсителя или замърсителите до екологично приемлива форма с концентрации по-ниски от предварително набелязаните максимални стойности в участъка след бариерата. Схема на примерна ПРБ е показана на *Фиг.3*.



Фиг.3, Опростена схема на инсталирана пропусклива реактивна бариера (ПРБ)

2.2 ВИДОВЕ ПРБ СПОРЕД ТИПА НА ПРОТИЧАЩИТЕ В ТЯХ РЕАКЦИИ

ПРБ се делят на три основни групи, според естеството на протичащите в тях реакции. Това са използващите физико-химични реакции, използващи биодеградационни реакции и на смесен тип реакции.

Първата група са с най-добра изученост и широка приложимост в практиката. Има няколко разновидности на тази група бариери, при първата се използват материали с висока адсорбционна (поглъщателна) способност (като например активния въглерод, някои зеолити и други субстанции с органичен или неорганичен произход). Тези технологии са широко използвани при обработка на питейно-битовите води, а също при пречистването на отпадни води. Вторият вид са окислителните метални катализи, използващи физико-химичните процеси на електрохимична корозия на някои метали. Като една от най-перспективните технологии, окислителните метални катализи са подробно разгледани в настоящата работа. Една от най-често използваната метална урвина за направата на този вид бариери е желязото. За някои случаи на тежки замърсявания на подземните води, могат да се използват мембранно и зеолит-подпомагани паладиеви катализи. Въпреки че технологията се причислява към високо ефективните, високата ѝ цена я прави рядко използвана.

Втората разновидност на реактивните бариери са тези, използващи процесите на биоразпад. При тях замърсителите от течната фаза се елиминират, преобразуват или утаяват под въздействието на жизнената дейност на микроорганизмите. Според вида на микроорганизмите се различават две основни разновидности: на аеробен и анаеробен биоразпад. Биологичните процеси са познат и широко използваем метод за пречистването на водите. Широко приложение намират при пречистването на отпадни води в пречиствателните станции. Биологичните процеси са успешно използваеми и при технологиите формиращи реакционни зони, използващи течни и газообразни реагенти.

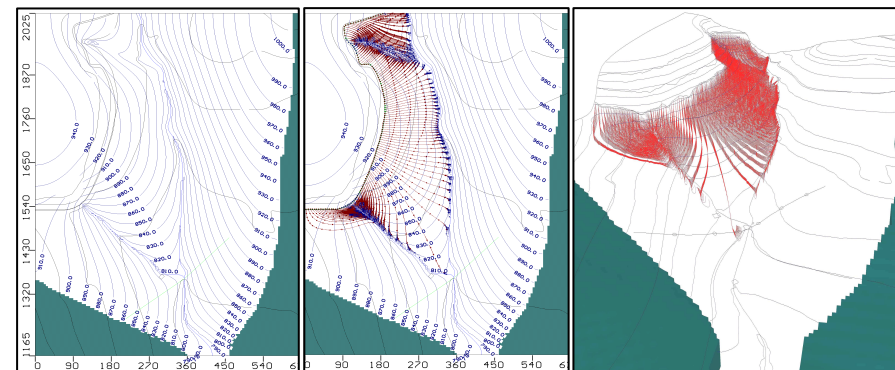
Комбинираните методи съчетават в себе си физико-химични и биологични техники за пречистване. Те са особено подходящи при комплексни замърсявания на подземните води. Основното им предимство е, че оптимизират и подобряват пречиствателния процес, а също така обработват по-разширен спектър от замърсители.

2.3 ОБРАБОТВАНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ ЧРЕЗ ПРБ

Списък с успешно и неуспешно обработвани замърсители е даден в *Табл.1*. Замърсителите могат да се разделят на две основни групи: с органичен и с неорганичен произход. Органичните включват най-вече една голяма група халогенирани

хидродинамичните условия във водоносната структура и се определя разпределението на напорите в естествени условия на формиране. При миграционната задача се прогнозира движението на замърсители във филтрационната среда на базата на получената структура на потока. Резултатите от решаването на филтрационната задача, т.е. структурата на подземния поток върху пиезометрична карта са показани на *Фиг.18*. На *Фиг.19* са показани резултатите от решението на миграционната задача, където са видими трайно замърсените територии. Това е основно клиновидния междуречен масив и малка част от териториите, южно от насипището.

Двете задачи, филтрационна и миграционна са решени в стабилизиран режим на филтрация, т.е. промяната в подземния отток и структурата на потока е незначителна, потвърдено от провежданите режимни наблюдения върху нивата на подземните води, показващи незначително сезонно колебание. В резултат на моделните анализи е избрано най-подходящото местоположение за изграждане на ПРБ.



Фиг.18 Пиезометрична карта в моделната среда; Фиг.19 а) Замърсени територии върху моделната среда; б) Замърсени територии в триизмерен изглед

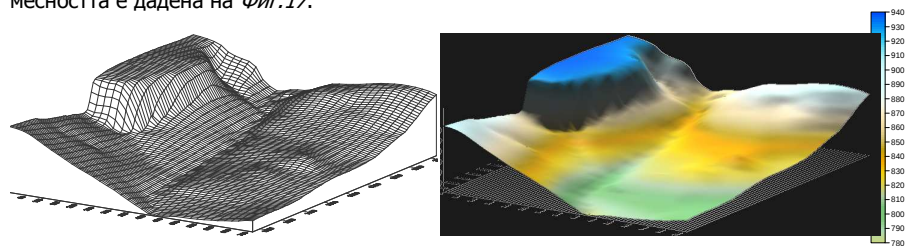
Моделни изследвания в зоната на реактивната бариера.

След определяне на местоположението, където ще бъде изградена пречиствателната инсталация, актуален въпрос е избора на подходящата схема на реактивна бариера и нейните технически параметри на работа. В случая най-подходящата е тип "фуния и врата" схема (*Фиг.4-6, стр.13*). Схема е подходяща и приложима, както за пречистването на подземни, така и на повърхностно замърсени води, както е случаят в участъка на Източното насипище. Начинът на работа на схемата се състои в следното: с помощта на изградена във форма на фуния водонепропусклива шлицова стена, водния поток се деформира и насочва през реактивната врата, която е запълнена с водопропусклив пласт реагентен материал (в случая това е гранулирано желязо). За дадения случай е необходимо изграждането на шлицова на достатъчно голяма дълбочина, така че да бъде гарантирано, че целия замърсен подземен поток ще бъде уловен и насочен в реактивната бариера. По въпроса за изграждането на противифилтрационна завеса има предложени няколко проектно-технически варианта от предишни проучвания, които няма да бъдат коментирани.

При проектиране на реактивната бариера (врата) трябва да бъде гарантирано пълното пречистване на преминаващите през нея замърсени води без остатък или до предварително зададени допустим нива на концентрации на замърсителите и то в най-неблагоприятните ситуации, като възможна сезонна промяна в концентрациите на замърсителите или в количествата на замърсения воден поток. Реактивната бариера

За нуждите на моделните изследвания се използва цялата добита на предходните етапи информация: полева, опитно-експериментална в лабораторни условия и налични архивни данни. Визуалната демонстрация е извършена с помощта на компютърно моделиране, като за целта е използвана една от най-разпространените компютърни програми за хидрогеолошко моделиране *Visual MODFLOW*.

За демонстрация на възможностите на ПРБ е избран замърсения с тежки метали участък по поречието на р. Мареш в района на Източното насипище, намиращ се северно от гр. Панагюрище. Замърсени са повърхностните и подземните води, дрениращи се от тялото на насипище, свързано с минно-добивната дейност. Карта на местността е дадена на *Фиг.17*.



Фиг.17 Триизмерен изглед на местността в участъка на източно насипище, район Асарел

Изучеността на засегнатата територия е добра, като предварителните проучвания са свързани с изследване на възможностите за изграждане на пречиствателна станция, която да пречиства замърсените повърхностни и подземни води. С помощта на моделните анализи е извършено:

- Моделиране на условията в района на насипището и засегнатата територия около него;
- Моделиране на условията в участъка на реактивната бариера;

Първата задача има за цел на базата на хидродинамичната мрежа в района да маркира участъците от геоложката среда, които са потенциално уязвими на замърсяване. Като резултат е избрано най-подходящото разположениена ПРБ, така че тя оптимално да поема замърсения повърхностен и подземен поток.

Втората задача има за цел да симулира хидравличните и хидрохимични условия около и в самата реактивна бариера и да демонстрира процесите на миграция и елиминация на замърсителите през нея.

Моделни изследвания в участъка на насипището и местността

Проучваният участък обхваща най-югоизточната част на източното насипище и прилежащите към него замърсени територии. Като входни данни за калибрацията на модела е използвана добитата при предварителните проучвания информация.

Подземните води са безнапорни, пространствено издържани и дрениращи се в речно-овражната система. Посоката на подземния поток за най-плиткия водоносен пласт е от запад-северозапад в десния склон на речната долина и от североизток в левия склон. Според данните от най-близката хидрометрична станция, средно годишната сума на валежите е 875 mm . Инфилтрационното подхранване е прието на равно на $6,0\%$ от валежната сума в областта. Средна стойност за филтрационните характеристики на изветрителната кора на гранитите, добита от опитно-филтрационните изследвания е: коефициент на филтрация $k=0.023 \text{ m/d}$; проводимост на пласта $T=1,15 \text{ m}^2/\text{d}$ при дебелина на пласта $m=50\text{m}$. Активна порестост на средата $n_0=0,03$. Напорният градиент е с изменящи се стойности в двата ската, но е с твърде високи стойности $I=0,1-0,26$.

Математическото моделиране на подобни изчислителни схеми включва решаването на две отделни задачи: филтрационна и миграционна. При първата се моделират

замърсители. Неорганичните замърсители са голяма група тежки метали, а също някои аниони като сулфати, нитрати и фосфати.

Таблица 1.

ЗАМЪРСИТЕЛИ УСПЕШНО ОБРАБОТВАНИ С ЖЕЛЕЗНИ ИЛИ ДРУГИ ПРБ			
Органични замърсители		Неорганични замърсители	
Метани	Тетрахлорметан, Трихлорметан, Дихлорметан	Катиони и аниони на метали	Хром, Никел, Олово, Уран, Техниций, Желязо, Манган, Селен, Мед, Кобалт, Кадмий, Цинк, Арсен, Алуминий
Етани	Хексахлоретан, 1,1,1-Трихлоретан, 1,1,2-Трихлоретан, 1,1-Дихлоретан	Други анионни замърсители	Сулфати, Нитрати, Фосфати,
Етени	Тетрахлоретен, Трихлоретен Цис-1,2-дихлоретен, Транс-1,2-дихлоретен, 1,1-дихлоретен, Винил хлорид		
Пропани	1,2,3-Трихлорпропан 1,2-дихлорпропан		
Ароматни	Бензен, Етил бензен, Метил бензен(тоулен)		
Други	Хексахлоробутадиен, 1,2-Диброметан, Фреон 113, N-нитросодиметиламин		
ЗАМЪРСИТЕЛИ БЕЗУСПЕШНО ОБРАБОТВАНИ С ЖЕЛЕЗНИ ПРБ			
Органични замърсители		Неорганични замърсители	
Метани Етани	Дихлорметан, 1,2-Дихлоретан, Хлоретан, Хлорметан		Хлориди, Перхлориди
ЗАМЪРСИТЕЛИ С НЕУСТАНОВЕНА ОБРАБОТВАЕМОСТ			
Органични замърсители		Неорганични замърсители	
	Хлорбензени,хлорфеноли, някои пестициди		Живак

2.4 ЗНАЧЕНИЕ НА ПОЛЕВАТА ИНФОРМАЦИЯ ЗА ЦЕЛИТЕ НА ПРБ

Наличието на полева информация е от съществено значение за целите на ПРБ. От нея зависи дали е оправдано използването на полева инсталация и ако да, коя нейна техническа разновидност би била най-подходяща.

Полевите изследвания характеризират засегнатото подземно водно тяло, дават информация за филтрационни характеристики на стратиграфските разновидности (водопроницаемост), напухаността, структура на потока, геохимичната обстановка в пласта, качества на водите и пр. Локализира границите на замърсения участък, вида на замърсителя, неговите специфики, количества и концентрации в замърсения участък. Полевата характеристика има четири по-важни аспекта: хидрогеоложка характеристика, характеристика на замърсителя, геохимия на средата и когато е възможно микробиологична характеристика.

Хидрогеоложка характеристика

Хидрогеоложката характеристика е от съществено значение за всички полеви методи. Като пасивна технология за пречистването на подземните води, избора на подходящо местоположение на реактивната бариера е ключов момент. То трябва да е избрано така, че да осигурява преминаването на целия замърсен подземен поток през структурата на бариерата. Изборът на местоположение на бариерата зависи изцяло от конкретните хидрогеоложки условия в пласта, докато дизайна на бариерата зависи от комплекс от фактори, сред които хидрогеоложките условия, характеристиката на замърсителя и геохимия на средата.

Хидрогеоложката характеристика включва типа на водоносния пласт, граничните му условия, елементите в баланса на подземните води, структурата на подземния поток, оценка на хидравличните и миграционни параметри на средата. Важна е оценката на сезонните колебания на водните нива и променливостта в структурата на подземния поток.

При проектиране на бариерата, освен основните хидрогеоложки фактори, важни роли имат литологията и стратиграфията на района. За елиминиране на възможността за формиране на филтрационен поток под реакционната зона е желателно бариерата да бъде изградена върху относително водонепропускливи пластове (глини, ненапукани скали). Ако такива пластове отсъстват на подходящата дълбочина, необходимо е изграждането на изкуствена водонепропусклива преграда под бариерата.

Вертикалната стратиграфска промяна също е важна, когато се избира коя геоложка формация да бъде пресечена от реактивна бариера. Обикновено приоритетна е формацията с най-добри филтрационни свойства, където се извършва основния подземен водообмен. По подобен начин се процедира и при пукнатинния тип водоколектори, където най-перспективна за изграждане на реактивна бариера са зоните с най-голяма напуканост.

Характеристика на замърсителя

Основни въпроси са: вид на замърсителя и информация за неговата изученост, източник на замърсяване и начална концентрация на замърсителя, граници на замърсения участък от пласта и разпределение на концентрацията на замърсителя по пътя на миграция. Като задачи могат да се набележат: прогнозна оценка за промяната на концентрацията на замърсителя (пространствени и времеви), отчитане на механизмите на разпространение на замърсителите (дали замърсителите мигрират в концентриран или разрежен вид), предложение на подходящ математически модел, описващ достоверно миграционните процеси. Тези въпроси и задачи са важни за правилното оразмеряване на съоръжението, като това особено важи за ПРБ, които вече изградени е много трудно да се правят технологични промени. Бариерата трябва да е проектирана така, че да осигурява ефективно пречистване на подземните води, при максимално възможни концентрации и до пълно изчерпване на замърсителя.

Геохимична характеристика

Геохимичната характеристика се изразява в изясняване на геохимичните условия в четири аспекта:

- Регионални (естествени) геохимични условия - на пласта в условия на формиране;
- Локални геохимични условия – в границите на замърсения участък от пласта;
- Геохимични условия в зоната на реакционната бариера;
- Геохимични условия в участъка след реакционната бариера;

Изучаването на регионалните и локални геохимични условия служи за оценка на настъпилите промени в геохимичната обстановка. Промените могат да се изразяват не само в генерално изменение в състава на подземните води, дължащо се на присъствието на разтворени замърсители. Изменения могат да се наблюдават и във физико-химичните свойства на твърдата фаза на средата и свързаните с това процеси. Съпоставка между естествените и променените условия може да послужи като основа за качествена и количествена оценка на екологичното въздействие върху околната среда.

Изучаване на геохимичните условия в зоната на реактивната бариера може да се извърши на два етапа: предварителен (в лабораторни) и експлоатационен (в полски условия).

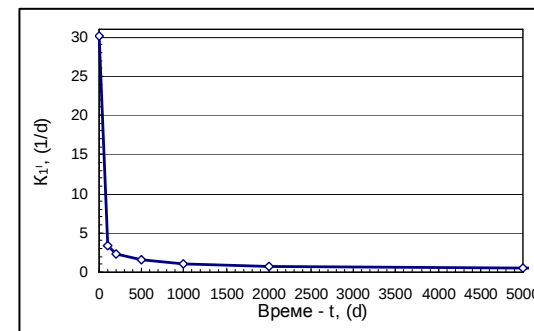
Лабораторните изследвания обикновено предшестват полските, но понякога могат да бъдат извършвани паралелно или самостоятелно. Те служат за определяне на основните

$$-\frac{V}{n_0^I} \frac{\partial C}{\partial x} - k_1^I \cdot C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (22)$$

$$C = 0 \text{ при } t < t_R^I; \quad C = C_0 \cdot \exp^{(-K_1^I \cdot t_R^I)} \text{ при } t > t_R^I \quad (23)$$

$$t_R^I = \frac{x \cdot n_0^I}{V} \quad (24)$$

Където: n_0^I - активната порестост на средата, която е променлива във времето величина с начални гранични условия: $n_0^I = n_0$ при $t=0$ и $n_0^I = 0$ при $t \rightarrow \infty$. Промяната на активната порестост във времето зависи от много фактори, сред които: състава на подземните води, типа на замърсителите, скоростта на подземните води, физикохимичните характеристики на средата и т.н. За прогнозиране на процеса на колматация на порното пространство, наблюденията при провеждането на лабораторните тестове са изключително полезни. Промяната в пористостта обикновено не е линеен във времето процес. В зависимост от случая, тя може да бъде изразена в експоненциален ($n_0^I = n_0 \cdot \exp^{-b \cdot t}$), полиномичен ($n_0^I = a \cdot t^2 - b \cdot t + n_0$), логаритмичен ($n_0^I = -n_0 \cdot \ln(t) + b$) или друг вид ($n_0^I = n_0 \cdot t^{-b}$), където параметрите a , b са определени по експериментален път. Подобно на активната порестост се процедира и за променливия реактивен показател - k_1^I . Като пример могат да послужат резултатите от колона №1, където е установено, че: $k_1^I = k_1 \cdot t^{-b} = 30,194 \cdot t^{-0.48} [d^{-1}]$. На Фиг.16 е дадено разпределението на k_1^I за по продължителен период от време. От графиката се вижда че реактивния показател намалява най-рязко в първите 200-300 денонощия от пускането на бариерата в действие.



Фиг.16 Графика с разпределението на k_1^I за материалите от колона №1 за дълъг период от време

4.4 ДЕМОНСТРАЦИЯ НА ПРЕЧИСТВАЩИТЕ СПОСОБНОСТИ НА ПРБ ЧРЕЗ МОДЕЛНИ АНАЛИЗИ

Накратко за подхода при демонстрация на възможностите на ПРБ

Демонстрирането на възможностите на ПРБ е заключителна фаза при тяхното проектиране. Освен визуално илюстриране на положителния екологичен ефект, получените резултати могат да са и сред причините за извършване на допълнителни подобрения в конструкцията на бариерата или за отстраняване на някои недостатъци.

Лаков, А.В., Спасов, К.Н., (1990). Този модел е един от най-често използваните за решаването на приложни хидрогеоложки задачи. Структурата на ЛММ е дадена на *уравнение (21)*:

$$\frac{D}{n_s} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{V}{n_s} \frac{\partial C}{\partial x} - k_1 \cdot C - \frac{2 \cdot q}{m \cdot n_s} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (21)$$

Където: x – хоризонтално разстояние, [m]; t – времето, [d]; D – коефициент на дисперсия, [m²/d]; n_s – сорбционна порестост, [-]; k_1 – скоростна константа на необратимо елиминиране, [1/d]; m – дебелина на водоносния пласт, [m]; V – скорост на филтрация, [m/d]; q – дифузионен поток на границата между водоносния пласт и водоупорите;

Фундаменталното *уравнение (21)* е използвано многократно за решаване на миграционни задачи от различни автори, в т.ч. и български, напр. *М.Гълъбов (1979), М.Гълъбов и П.Пенчев (1985), П.Пенчев и др. (1990)* и пр.

Прогнозиране на миграцията на замърсителите във реактивната бариера.

Предвид факта, че реактивните бариери обикновено са разположени върху една незначителна част от замърсените пластове, за създаването на математически модел, който с най-добро приближение да описва миграционните процеси в тях може да се използва т.нар. схема на буталното изтласкване. Тази схема е най-подходяща поради следните съображения: в границите на реакционната бариера, дифузионното изнасяне на замърсител във водоупорите реално не съществува, т.е. $q=0$. Отчитането на дифузионния поток във водоупорите обикновено е от значение и е обосновано за хетерогенна филтрационна среда (например пукнатинно-блокова или слоеста). Доколкото елиминационните фактори са доминиращи за разпределението на концентрациите на замърсителите в бариерата, дисперсията може да се приеме за пренебрежимо малка, т.е. $D=0$. Както бе споменавано, реактивните бариери обикновено не се различават съществено от пластовите материали по своите филтрационни характеристики, поради което може да се приеме че общата дисперсия – D за бариерата е съизмерима по стойности със тези във водоносния пласт. Оценката на дисперсивността е от съществено значение по-скоро при прогноза на разпространението на замърсителите в естествени условия в пласта и в известна степен при проектиране на реактивната бариера, доколкото от процесите на дисперсия на замърсителите зависи промяната на входните концентрации на замърсителите в бариерата.

От казаното до тук може да се обобщи, че миграцията на замърсителите в бариерата и във времето, може да се даде от *уравнение (21)* при $D=0$ и $q=0$. Като единствена разлика може да се спомене, че сорбционната порестост – n_s в уравненията е заменена с активната порестост на средата – n_0 . Това се налага поради това че сорбцията като процес е неделима част от окислително-редукционните реакции и тя се отчита от реакционната константа на разпад – k_1 . Неслучайно в началните моменти на работа на бариерата, стойностите на k_1 са най-високи. Това се дължи именно на сорбционните процеси, които постепенно във времето отслабват с колматирването на порното пространство.

За съжаление *уравнение (21)* отчита промяната в концентрациите на замърсителите при V, n_0 и $k_1 = \text{const}$. При проведените лабораторни изследвания бе установено, че за продължителни периоди от време, пористостта и реактивитетата на бариерите намаляват ($n_0, k_1 \neq \text{const}$). Поради това е необходимо да се въведат някои допълнителни корекции, които да отчитат променливите във времето параметри, т.е:

параметри, характеризиращи процеса на неутрализация на замърсителите. Тяхна цел е изследването на свързаните с геохимични промени процеси (сорбция и десорбция, утаяване и разтваряне, елиминация на вещества и продуциране на нови химически субстанции, комплексобразуване). В съвкупност тези наблюдения спомагат за правилно проектиране и оценка на дълготрайната ефективност на бариерата.

Полевите изследвания на геохимичните условия в зона на бариерата са част от мониторинговите наблюдения. Този етап на проучвания започва след изграждането на тестова или функционираща реактивна бариера. Обикновено мониторинговите съоръжения са неделима част от устройството на полевото пречиствателно съоръжение. Целта е доказване на ефективността на бариерата, протичащите в нея процеси, а при наличие на проблем, за неговото своевременно отстраняване. Обект на наблюдения са геохимичните условия, както в зоната на самата бариера, така и участъците след реактивната преграда. Голямо предимство представлява възможността да бъдат сравнени резултатите от полевите и лабораторните наблюдения, което е критерий за съпоставимост между двата метода за изследване.

Микробиологични аспекти

Микроорганизмите могат да участват в процеса на пречистване на подземните води от голям брой замърсители. В този смисъл възможността за биоразпад не бива да бъде подценявана. Нещо повече, в редица случаи това е единствения възможен или икономически оправдан метод.

За оценка на използваемостта на микробиологичния разпад на замърсители е необходимо оценяването на микробиологичните условия на средата. На първо място това е, кои микроорганизми са подходящи за елиминирането на даден тип замърсител. Обикновено микроорганизмите обработват замърсителите по два механизма: директно или индиректно. При първия механизъм, микроорганизмите използват освободената при разпада на замърсителя енергия. В този случай замърсителя преминава в друга нетоксична и най-често утаяваща се форма. Вторият механизъм е свързан жизнената дейност на микроорганизмите, които произвеждат химически вещества, които химически реагират със замърсителя и водят до неговия краен разпад.

За всички микроорганизми е необходима специфична, подходяща за техния живот среда, която колкото е по-близо до оптималната за даден вид, толкова по-подходяща са микробиологичните условия. При някои микроби е достатъчно само присъствието на определен замърсител за започването на активни процеси на биоразпад. В най-честия случай обаче, микроорганизмите се нуждаят от подходяща температура, pH, Eh, наличие или отсъствие на разтворен кислород и т.н.. Когато стойностите на тези параметри в пласта са близки до оптималните за дадения вид микроорганизми, това също е обвързано с подходящи микробиологични условия. При някои случаи е необходимо вграждане или нагнетяване на необходима за жизнената дейност на микробите среда (химическа субстанция, състен въздух, подходяща жизнена среда и др.). В редица случаи се наблюдава конкуренция между различни видове микроорганизми за разграждането на даден замърсител. Конкуренция може да се наблюдава и между процесите, свързани с биоразпада и тези на неорганично разграждане на замърсителите.

2.5 ПРОЕКТИРАНЕ И МОНИТОРИНГ НА ПРБ

Проектирането на ПРБ е задача от важно приложно естество. За основа служи добитата в етапа на предварителните проучвания информация. Тя включва, както теоретични познания за типа на замърсителите и естеството на реакционните процеси между тях и реагентите, също и комплекс от изследвания в лабораторни и полеви

условия, за извличане на по-пълна характеристика на полевите условия и процесите на миграция на замърсителите.

Световната литература изобилства от публикации по въпросите на реактивните бариери. В зависимост от естеството на екологичните проблеми са предложени редица технически решения за изпълнение на полеви пречиствателни инсталации, като в практиката са се наложили основно две конфигурации: непрекъснати пропускливи бариери и пропускливи бариери тип "фуния – врата". Двете схеми са дадени на *Фиг.4*.

Непрекъснатата схема се характеризира с относително минимално въздействие върху естествените условия на подземния поток. Тя се състои в изкопаване на сравнително неширока траншея, така че да бъде пресечен водоносния пласт и запълването на изкопа с гранулирано желязо и/или друг тип реактивен материал. Внедряването на реагента може да се извърши и чрез други технологии (хидроструйно суспензионно нагнетяване под високо налягане и пр.). При тази схема подземния поток преминава през бариерата под действието на естествения си градиент. За предотвратяването на появата на замърсен поток под бариерата, е необходимо филтрационната пропускливост на бариерата да е по-висока или равна на тази на пласта.

Основно предимство на непрекъснатата схема е простотата на нейното оразмеряване и изграждане. Дебелината на бариерата се определя според необходимото реакционно време за неутрализиране на замърсителите. Дължината на бариерата трябва да е съобразена с ширината на замърсения участък от подземните води. Подразбира се, че тази схема има приложение, основно за локални по мащаб замърсявания, където замърсения участък представлява сравнително неширока част от динамичното поле на подземния поток. Схемата съдържа и редица недостатъци. Освен че е икономически неефективна за едромасабни замърсявания, проблеми създават чисто технически фактори при етапа на изграждане на бариерата, особено при дълбоко залягащите водоносни пластове, където често може да се прибегне до използването на друга пречиствателна технология (като "изломпай и обработи" или "формиращата реакционна зона технология"). Съществен проблем е и оценката на хетерогенността на водоносните пластове при промяна в условията на седиментация, при което е необходимо детайлно геоложко проучване на терена.

Втората схема значително компенсира недостатъците на първата. Основната разлика се състои в насочването на замърсения подземен поток, при което се постига значително концентриране на замърсения поток. Конструктивната схема се състои в изграждането на водонепропусклива преграда в пласта (шлицова стена) под форма на фуния, с помощта на която подземния поток се насочва към реактивната врата, запълнена с реагентен материал. При тази схема има значителна промяна в структурата на подземния поток, но това е за сметка на много по-доброто му управление. Схемата позволява значително по-ефективно използване на реагентния материал, в сравнение с непрекъснатата схема.

Приимствата на втората схема предопределят и по широката ѝ приложимост в практиката. Тя намира приложение при пречистването на подземните води, свързани с индустриалната и минна дейност.

Възможни са и хибридни изпълнения между двете схеми. Такова техническо решение е обосновано при много обхватни замърсявания. Схемата наподобява непрекъснатата с разлика, че вместо с реактивен материал, подземния поток се прегражда с водонепропусклива преграда, в която са изградени запълнени с реагентен материал отворстия, през които се осъществява основния водообмен.

При много неблагоприятни хидрогеоложки условия може да се прибегне и до по-сложни схеми за пречистване на подземните води. Те съчетават както използването на комплексни методи за пречистване, така и някои допълнителни намеси, като: деформиране на структурата на подземния поток (чрез водочерпения и/или

Прилизителният експлоатационен срок на реактивната колона може да се изчисли по *уравнение (20)*:

$$T = \frac{K_{\text{ПРБ}}}{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Al}}} = 25,2 \text{ години} \quad (20)$$

Изводи: от получените резултатите е видно, че меродавния критерий за определянето на времето - T , може да е различен за различните ситуации. При опитите с органичните замърсители за определящ критерий може да се приеме времето за което порното пространство на бариерата ще бъде запълнено. При неорганичните замърсители решаващо е времето, за което реагента ще бъде изразходван. Като заключение може да се отбележи важността от това, всеки случай на замърсяване да бъде разглеждан самостоятелно.

4.3 ПРОГНОЗА НА МИГРАЦИЯТА НА ЗАМЪРСИТЕЛИТЕ ВЪВ ВОДОНОСНИТЕ ПЛАСТОВЕ И РЕАКТИВНИТЕ БАРИЕРИ

Прогнозиране на миграцията на замърсителите във водоносните пластове - общи сведения по въпроса

Под миграция в подземните води се разбира процесите на преместване на компонентите на подземните води в порите и пукнатините на почвите и скалите с отчитане на физикохимичните промени, произтичащи при смесването на подземните води и при тяхното взаимодействие със скалите. Хидродинамичните основи на миграцията почиват върху изучаването на процесите на топло и масопренасяне в подземните води.

Необходимостта от изучаване на миграцията в подземните води идва от необходимостта да се даде количествена оценка и прогноза за измененията в качествата на водата при нейното движение в почвите и скалите. По специално миграционните изследвания представляват теоретична основа за изучаване и прогнозиране на замърсяването на подземните води, което представлява един важен и актуален въпрос.

Въпросите свързани с процесите на миграция на замърсителите във водоносните пластове са широко дискутирани в научните среди. Информация по въпросите може да бъде намерена в множество източници, като са предложени десетки методики, описващи различни аспекти при миграцията на замърсителите.

За прогнозиране на разпространението на замърсители в подземните води могат да се използват различни по сложност математически модели, основаващи се на диференциалните уравнения на масопренос и масообмен във филтрационната среда. Най-общите и същевременно най-сложните модели могат да отчетат пространствената структура на филтрационното течение, нееднородността на порестата или пукнатинно-блокова среда, кинетиката на различните сорбционни процеси, променливата плътност на филтриращият разтвор и т.н. При тях се използват числени методи на решение, което се извършва с помощта на компютърни програми за математическо моделиране. С известни пренебрежения и условия и най-често за решаване на задачи от приложно естество, могат да бъдат съставени по-опростени аналитични модели. Те най-често са за едномерна стабилизирана филтрация и имат задоволителна точност. Много често аналитичните решения се използват за експресна оценка на процесите на миграция на замърсителите и особено за случаите, когато поради недостатъчна изученост на хидрогеоложките и физико-химичните условия на средата е невъзможно използването на по-сложни модели.

За прогнозиране на процесите на миграция на замърсителите в пласт, може да бъде използван т.нар. линеен миграционен модел (*ЛММ*), който отчита основните фактори на масопренасянето и масообмена, като конвективен пренос, дисперсия, поглъщане (сорбция) и елиминация на веществата (*Пенчев, П.П., Великов, Б.Л., Борисов, С.Л.,*

експерименти и наблюдения е изключително полезно за правилната оценка на времето за изразходване на реагента.

Само за разпада на PCE и TCE от 1 литър разтвор (при входни концентрации: PCE=10,0mg/l и TCE=1,0mg/l) са необходими около 7,16mg Fe⁰. Същевременно за разпад на по низшите халогенирани въглеводороди DCE и VC от течната фаза се изразходват около 7,58mg Fe⁰. Метално желязо се изразходва и при редукцията на някои други вещества, като нитрати, сулфати, йоните на някои разтворени метали и т.н., при което изразходваното желязо е над 170mg Fe⁰. Сумарното количество изразходвано метално желязо за едно денонощие (при съответната скорост на водообмен по време на опита) е около 315mgFe⁰/d. Според изчисленията по уравнение (17) количества железни гранули (около 65,5kg за филтрационните колонии), те ще бъдат изразходвани за около: $T=65,5 \cdot 10^6 / 315 = 570 \text{ год.}$

Същевременно според наблюденията за количествата на минералните утайки (CaCO₃ и FeCO₃) за 4 месечен период, прогнозите за времето за което бариерата с дебелина L=3,79m ще бъде напълно задръстена е: T=58 години.

Поради ниските входни концентрации на замърсителите, метода за оценка на времето-T чрез използването на реакционните параметри е неприложим. Този метод дава сравнително достоверни резултати само за замърсители със средни и високи концентрации, където очистищият капацитет на бариерата - $K_{ПРБ}$ (уравнение 19) е сравнително висок.

При неорганичните замърсители:

Подобно изчисленията могат да се направят и за лабораторните опити с неорганични замърсители. Според изчисленията, промяната в концентрациите на разтвореното желязо между входа и изхода на реакционната колона са $\Delta Fe^{2+,3+} = 808 \text{ mg/l}$ или $\Delta Fe^{2+,3+} = 14.47 \text{ mmol/l}$. За едно денонощие загубите на метално желязо са изчислени на 18.81 mmol(Fe⁰)/d или 1050 mg(Fe⁰)/d. Според дебелината на бариерата L=0,44m (или около 6kgFe⁰ за колоната), желязото ще бъде изразходено за около: $T=6 \cdot 10^6 / 1050 = 5714 \text{ d} = 15,7 \text{ години.}$

Според наблюденията за количествата на утаените алуминий и мед (Al⁰, Cu⁰) и съответно от разликите между входните и изходните концентрации на замърсителите за едномесечен период, прогнозите за времето за което бариерата с дебелина L=0,44m ще бъде напълно задръстена е: T=22,6 години.

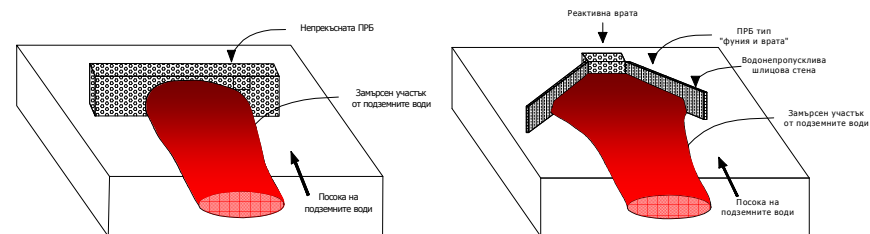
За изчисляване на времето, за което бариерата ще успява да улавя разтворените йони на алуминия и медта може да се определи и по друг начин, т.е. използвайки реакционните параметри. При дебелина на железния слой - L=0,44m; Начални концентрации $C_{0,Cu}=190 \text{ mg/l}$ и $C_{0,Al}=283 \text{ mg/l}$; Средна скорост на потока - $u=0,5 \text{ m/d}$; Активна пористост в колоната - $n_p=0,45$; Обемна плътност на железните частици (стружки) $\rho_i=2,14 \text{ g/cm}^3$; Капацитет на очистване, за медта $K_{Cu}=0,70 \text{ mgCu}^{2+}/\text{gFe}^0$ и за алуминия $K_{Al}=0,35 \text{ mgAl}^{3+}/\text{gFe}^0$. Капацитетите на очистване за двата замърсители са определени от съответните графики в координатна система C-f(t). Оттук могат да бъдат определени показателите на натоварване - M_{Cu} и M_{Al} :

$$\begin{aligned} M &= u \cdot n_p \cdot C_0 \\ M_{Cu} &= 0,5 \cdot 0,454 \cdot 190 = 43,13 \text{ mgCu}^{2+}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \\ M_{Al} &= 0,5 \cdot 0,454 \cdot 283 = 64,24 \text{ mgAl}^{3+}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \end{aligned} \quad (18)$$

Очистищият капацитет на бариерата може да се представи като:

$$\begin{aligned} K_{ПРБ} &= L \cdot \rho_i \cdot \Sigma K_i \\ K_{ПРБ} &= L \cdot \rho_i \cdot (K_{Cu} + K_{Al}) = 0,989 \text{ kg(Cu+Al)}/\text{m}^2 \end{aligned} \quad (19)$$

водонагнетявания по подходяща схема, изграждането на дренажи и пр.) или промяна на филтрационните свойства на водоносните пластове (взривни работи, заместване на естествената филтрационна среда с по-подходяща, в зависимост от конкретните нужди).



Фиг.4, а) Схема на непрекъсната ПРБ;

б) Схема на ПРБ тип "фуния и врата".

Мониторинг

Под мониторинг на подземните води се разбират дейностите, свързани със системни наблюдения върху качествените и количествените параметри на подземните води с цел осигуряване на дълготрайно екологично равновесие и предотвратяване и недопускане на замърсявания. Мониторингът на подземните води е особено необходим за територии потенциално уязвими на замърсявания и райони обект на активен вододобив.

Смисълът на мониторинга за целите на ПРБ е по-различен. Той се изразява в изграждане на мониторингова мрежа в зоната преди, след, встрани и в бариерата. Наблюдателните пунктове представляват точки, разкриващи водоносния пласт (пиезометри) на определена дълбочина. Обикновено мониторинговата мрежа се оборудва едновременно с изграждането на реактивната бариера. Началото на мониторинговите наблюдения започват с изграждането на бариерата. Освен следене на водните нива, мониторинговите пунктове служат за вземане на водни проби в различна дълбочина от пласта. На първо място мониторинговите наблюдения трябва да докажат, че бариерата усвоява целия замърсен подземен поток, т.е. не се наблюдава обходна филтрация, включително и под реактивната бариера. При констатиране на технически недостатъци, мониторинговите наблюдения могат да послужат като основание за своевременна намеса и реконструкция. Мониторинговите точки намиращи се преди бариерата служат за измерване на входните концентрации на замърсителите и началните геохимични условия на водоносния пласт. Респективно точките след реактивната бариера служат за измерване на изходните концентрации на замърсителите и промяната в геохимичните условия, резултат на редукционните процеси, възникващи в бариерата. Точките, изградени в самата бариера служат както за следене на редукционната активност, така и за оценка на някои неблагоприятни процеси, като коагулация и утаяване на вещества. Последните са свързани с намаляване пористостта и пропускливостта на бариерата.

Мониторинговите наблюдения дават много ценната информация за съпоставимостта между предварителните прогнози за ефективността на бариерите и техните реалните параметри на работа.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ЗАМЪРСЕНИ ПОДЗЕМНИ ВОДИ ЧРЕЗ ПРБ

Експериментални изследвания за целите на ПРБ могат да бъдат извършвани в полеви или лабораторни условия. Полевите изследвания се провеждат, като част от мониторинга на вече изградена полева инсталация.

В лабораторни условия може да се пресъздаде с достатъчна достоверност обстановката на замърсения участък и реактивната бариера. Друго предимство на лабораторните опити е приложимостта им на всички фази на проучване. При фаза на предварително проучване могат да се оценяват нови реагентни материали или комбинация от такива, при различни видове замърсители. Могат да се извършват и паралелно с полевия мониторинг.

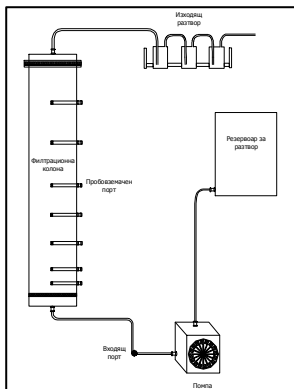
Експерименталните изследвания в настоящата работа са извършени в лабораторни условия, като за целта е ползвана пластова вода от двете опитни полета. За реагентни материали са използвани различни видове късово желязо или естествени дисперсни материали (пясък и гравий), смесени в подходящо съотношение с подобни по зърнометрия железни частици.

При първия пример на замърсяване, експериментите са извършени на фаза на съществуваща полева реактивна бариера. Фокусът е в оценка на протичащите в бариерата промени и нейната дългосрочна ефективност. Изследвани са високо халогенирани етени, като тетрахлоретен-PCE и трихлоретен-TCE, а също и техните междинни форми на разпад, като: дихлоретен-DCE, винилхлорид-VC и др. Тези органични вещества са причина за множество замърсявания на подземните води, за които световната литература изобилства от примери. Най-чести причинители на замърсяванията са химическата промишленост (нефтепреработвателна, фармацевтична), а също и човешката дейност в урбанизирани територии.

При втория пример спрямо неорганични замърсители, лабораторните анализи са на фаза предварителни проучвания за оценка на приложимостта и ефективността на технологията. Обект на изследване са някои тежки метали, като мед и алуминии, чиито производ е минно-добивната дейност.

3.1 ОПИТНА ПОСТАНОВКА НА ЛАБОРАТОРНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Опитите са проведени в динамични условия с използване на филтрационни колони. Разтвореният замърсител се подава постоянно на входа на колоната, която е запълнена с реагентен материал. Схемата на инсталиране и работа на филтрационна колона е дадена на *Фиг.5*.



Фиг.5, Схема с инсталация на филтрационна колона

Опитите в динамични условия добре симулират естествения режим на подземните води. ПРБ представляват също динамична система, което прави колонните опити предпочитан метод на изследване. Колонните експерименти са много подходящи за оценка на дълготрайната ефективност на ПРБ, поради неограничената продължителност

използвано *уравнение (13)*. Уравнението ще бъде използвано по отделно за всеки замърсител, а определените крайни количества желязо ще бъдат сумирани:

$$\frac{W_{Al}}{A} = F \frac{u \cdot n}{k_{1,Al}} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = 3,5 \cdot \frac{0,5 \cdot 0,454}{8,4} \ln(1000) = 0,66 \text{ t/m}^2$$

$$\frac{W_{Cu}}{A} = F \frac{u \cdot n}{k_{1,Cu}} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = 3,5 \cdot \frac{0,5 \cdot 0,454}{19,2} \ln(1000) = 0,29 \text{ t/m}^2$$

$$\frac{W}{A} = 0,66 + 0,29 = 0,95 \text{ t/m}^2$$

При обемна плътност на железните гранули $\rho_r=2,14\text{t/m}^3$ изчислената дебелина на бариерата - $L=0,95/2,14=0,44\text{m}$.

4.2 ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕКСПЛОАТАЦИОННИЯ СРОК НА РЕАКТИВНА БАРИЕРА

Определяне на експлоатационния срок е също важен въпрос при проектиране на бариерите. От една страна действието на бариерата трябва да е съобразено с времето, за което замърсения участък ще изпуска вещества, замърсяващи подземните води. Бе отбелязано, че този въпрос е предмет на експертни оценки и няма да бъде дискутиран подробно. От друга страна и както става ясно от предходната точка, при определянето на необходимото количество реагентен материал никъде не се упоменава времето за което това количество ще успява да пречиства успешно замърсителите. Именно поради последните съображения за определените по *уравнения (13) и (17)* количества е необходимо да се определят времето на експлоатация - T , а периода трябва да са съпоставим с времето за което замърсеният участък ще излъчва замърсители.

Съществуват няколко критерия, респективно няколко подхода за определяне на времето на експлоатация на една реактивна бариера, като определящ може да се приеме най-ограничаващия между тях.

- Първият критерий е времето, за което ще бъде изразходен реагентния материал. Често това време е значително по-дълго от реалния срок на ефективна работа на ПРБ;
- Вторият критерий се явява времето, за което водопроводимото порно пространство може да бъде напълно задръстено, с което ефективността на бариерата става минимална. В предишните точки бе отбелязана значимостта на утаителните процеси;
- Третият критерий е времето, за което реакционните характеристики на бариерата ще намалеят до незадоволителни стойности, при което пречистването на водите ще стане непълноценно. Безспорно последния критерий е в пряка зависимост от споменатите други два фактора;

Съществуват и други критерий, свързани с жизнената дейност на микроорганизмите, които няма да бъдат дискутирани подробно в настоящата разработка.

За пример отново могат да послужат проведените опити с органични и неорганични замърсители.

При органичните замърсители:

На първо място трябва да се изясни за колко време реагента ще бъде изразходван. Трябва да се има предвид, че реагента (метално желязо) освен при разпад на замърсителите се изразходва и при съпътстващите геохимичните промени реакции (включително и тези реакции, които са продиктувани от микробиологични фактори). Под внимание трябва да се вземат и степента на изменчивост на някои параметри на водния поток и замърсеното тяло в него, като: скоростта на подземните води, концентрациите на замърсителите в участъка на бариерата и пр. Провеждане на лабораторни

$$D = \left(D_0 + \frac{\alpha \cdot k_{1,p} \cdot C_0}{k_{1,p} - k_{1,d}} \right) e^{-k_{1,d} \cdot \rho_m \cdot t} - \frac{\alpha \cdot k_{1,p} \cdot C_0}{k_{1,p} - k_{1,d}} e^{-k_{1,p} \cdot \rho_m \cdot t} \quad (15)$$

Където: D_0 - начална концентрация на междинния продукт. За редица случаи, включително за халогенираните етени, реакционната константа $k_{1,d}$ е със значително по-ниска стойност от $k_{1,p}$. Тогава втория член на *уравнение (15)* може да се пренебрегне, или:

$$D \approx \left(D_0 + \frac{\alpha \cdot k_{1,p} \cdot C_0}{k_{1,p} - k_{1,d}} \right) e^{-k_{1,d} \cdot \rho_m \cdot t} \quad (16)$$

Използвайки някои преобразувания, подобно извеждането на *уравнение (12)* се получава:

$$\frac{W}{A} \approx F \frac{u \cdot n}{k_{1,d}} \ln \left(\frac{D_0}{D} + \frac{\alpha \cdot k_{1,p} \cdot C_0}{k_{1,p} - k_{1,d}} \right) \quad (17)$$

В зависимост от концентрациите, реакционните параметри и особеностите на замърсителите, изчислените по *уравнение (17)* количества реагентно желязо за единица сечение от замърсения подземен поток могат да бъдат значително по-големи в сравнение с тези изчислени в *уравнение (13)*.

За сравнение на резултатите, получени чрез *уравнения (13) и (17)*, може да се използва постановката на проведените експерименти с халогенираните етени (PCE и TCE). За филтрационна колона №1 при начални концентрации: $C_{0,PCE}=10\text{mg/l}$; $C_0/C=1000$; $n=0,46$; $u=0,5\text{m/d}$; $k_{1,p}=0,0623\text{h}^{-1}=1,495\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}=1,495\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $F=3,5$ изчисленото по *уравнение (13)* количество нулево-валентно желязо е:

$$\frac{W}{A} = F \frac{u \cdot n}{k_{1,p}} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = 3,5 \cdot \frac{0,5 \cdot 0,46}{1,495} \ln(1000) = 3,72 \text{ t/m}^2$$

При обемна плътност на железните гранули $\rho_n=2,2\text{t/m}^3$ изчислената дебелина на реактивната бариера- $L=3,72/2,2=1,69\text{m}$.

Същевременно изчисленото количество по *уравнение (17)* и при: $D_{0,TCE}=1\text{mg/l}$; $C_0/D=1000$; $D_0/D=100$; $k_{1,d}=0,02\text{h}^{-1}=0,48\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}=0,48\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $\alpha=0,03$ е:

$$\frac{W}{A} \approx F \frac{u \cdot n}{k_{1,d}} \ln \left(\frac{D_0}{D} + \frac{\alpha \cdot k_{1,p} \cdot C_0}{k_{1,p} - k_{1,d}} \right) \approx 3,5 \cdot \frac{0,5 \cdot 0,46}{0,48} \ln \left(100 + \frac{0,03 \cdot 1,495 \cdot 1000}{1,495 - 0,48} \right) = 8,34 \text{ t/m}^2$$

При обемна плътност на железните гранули $\rho_n=2,2\text{t/m}^3$ изчислената дебелина на бариерата - $L=8,34/2,2=3,79\text{m}$ или около 2,25 пъти по-дебела от тази, изчислена по *уравнение (13)*.

При неорганичните замърсители:

За определянето на необходимото количество Fe^0 при неорганичните замърсители могат да бъдат използвани *уравнения (13) и (17)*. За пример ще бъдат използвани данните от проведените опити, където основните замърсители са Al^{3+} и Cu^{2+} . Споменатите замърсители не генерират междинни замърсители, така че ще бъде

на опитите, които могат да се провеждат месеци и дори години. Последното позволява наблюдение на бавно настъпващите промени в реактивната среда. Обект на наблюдения са промените в концентрациите на разпадащите се замърсители, а също така концентрациите на основните компоненти на водата, също повлияни от геохимичните промени. Следят се физико-химични показатели, като: pH, Eh, t° , електро проводимост, йонна сила и т.н.

За описване на процесите на разпад на замърсителите, приложение намират различни кинетични модели. Един от най-простите е известния, като кинетичен модел на хидролитичен разпад от първи порядък, даден на *уравнение (1)*. Този модел с добро приближение описва различните процеси на разпад, като: радиоактивен, биоразпад, утаяване на вещества, комплексообразуване и т.н. Моделът може да се използва и при разпада на редица замърсители от *Таблица 1* в Fe^0 система.

$$C = C_0 \exp^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

Където: k_1 – реакционна константа от първи порядък, $[\text{d}^{-1}]$.

C - концентрация на замърсителя в произволен момент от време- t , $[\text{mg/l, mmol/l}]$;

C_0 – начална концентрация на замърсителя, $[\text{mg/l, mmol/l}]$;

След преобразуване, *уравнение (1)* може да се запише в следния вид:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \cdot t ; \quad \ln(C/C_0) = -k_1 \cdot t \quad (2)$$

От *уравнения (2)* може да се изчисли времето за полуразпад на замърсителя – $t_{1/2}$ при $(C/C_0 = 0.5)$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 0.693 / k_1 \quad (3)$$

Уравнение (1) може да се запише и в диференциален вид:

$$\partial C / \partial t = -k_1 \cdot C ; \quad \partial C / \partial t = -k_0 \quad (4)$$

Където: k_0 – реакционна константа от нулев порядък, $[\text{mmol/l.d}]$.

За редица замърсители, където процеса на разпад не може да се опише с достатъчна точност от споменатия модел, могат да се използват по-сложни или комбинирани модели. В редица случаи това се налага поради факта, че даден модел е подходящ само за определени граници на началната концентрация на замърсителя. Това е често характерно за замърсителите с органичен произход, където при различна входна концентрация, разпада протича по различен механизъм. Пример е т.нар. "смесен кинетичен модел" даден на *уравнение (5)*:

$$\partial C / \partial t = V_m \cdot C / K_{1/2} + C \quad (5)$$

Където: V_m – максималната реакционна константа, $[\text{mmol/l.d}]$;

$K_{1/2}$ е концентрацията на замърсителя - C , където $\partial C / \partial t = V_m / 2$;

V_m е еквивалентно на k_0 за отговарящата на "нулевия-порядък" порция от графиката на разпад на замърсителя, а $V_m / K_{1/2}$ е приблизително равно на k_1 за отговарящата на "първи-порядък" порция.

Изследване на органични замърсители

Опитната постановка се състои в тестове на общо 6 бр. еднотипни филтрационни колони. Три от тях са запълнени с чисто желязо, което е във вид на порьозни гранули с диаметър 4÷12mm. Втората тройка колони са запълнени със смес от равни части кварцов пясък и дребнозърнести железни частици.

Всяка тройка филтрационни колони съдържа: една колона, запълнена с реагентен материал взет от предната част на полевата реактивна бариера и която поема първите порции замърсена вода; една колона с материал от задната част на бариерата и една колона запълнена с неизползван преди реагентен материал. Към всяка една от колоните се подава замърсена пластова вода, съдържаща *тетрахлоретен (PCE)* - 10 mg/l и *трихлоретен (TCE)* - 1mg/l. Експериментите се провеждат при постоянен дебит на подаване на разтвора, като пълния водообмен при експеримента се постига за около 48 часа; дължината на филтрационните колони е 100cm. Пробовземачните отвори по дължината на колоните са общо 9бр, а анализите се базират изцяло на течната фаза.

Изследване на неорганични замърсители

Използвана е една филтрационна колона, запълнена с железни частици с диаметър 1÷10mm. Постановката на провеждане на експериментите не се различава съществено от тази при органичните замърсители. Филтрационната колона е с дължина - 45cm и диаметър - 9cm. Началните и крайните 2 cm от колоната са запълнени с пластов пясък, който по зърнометрия не се различава съществено от железните частици. Пълният водообмен в колоната се постига за около 24 часа. Броят на пробовземачните отвори по дължината на филтрационната колона са общо три, разположени на равни разстояния от края на колоната. Към колоната е подавана местна вода, като входните концентрации на основните замърсители са: *алуминий* – 300mg/l; *мед* – 200mg/l.

3.2 РЕЗУЛТАТИ ОТ ЛАБОРАТОРНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

За органичните замърсители

В Таблица-2 са дадени някои от изчислените параметри, при които са проведени експериментите.

Таблица 2.

Тип реагентен материал	100% чисто гранулирано желязо			50% пясък + 50% железни частици		
Филтрационна колона №	Колона №1 свеж мат	Колона №2 фронт.част*	Колона №3 задна част**	Колона №4 свеж мат	Колона №5 фронт.част*	Колона №6 задна част**
Скорост на водния поток – V(cm/24h)	40.2-51.3	44.1-51.4	46.2-51.3	57.3-64.3	53.6-58.0	54.6-59.0
Транзитно време в колоната – t ₀ (h)	46.8-59.7	46.7-54.2	46.8-51.9	37.3-41.9	41.4-44.8	40.7-44.0
Порен обем в колоната – V _i (ml)	3544	3524	3716	2824	3094	3074
Акт. пористост – n ₀ (-)	0.47	0.46	0.46	0.37	0.41	0.40
Коеф. на филт. – k (m/24h)	67	64	65	50	55	53
Агрег. плътност – ρ (g/cm ³)	3.80	4.10	4.05	3.19	3.17	3.15
Об. плътност – ρ _n (g/cm ³)	2.03	2.21	2.17	2.01	1.87	1.87
Съотношение на кол. желязо към обема разтвор – A (g/ml)	4.4:1	4.77:1	4.68:1	3.74:1	3.16:1	3.25:1
Активна метална повърхност за единица тегло – S (m ² /g)	0.40	0.40	0.40	0.25	0.25	0.25
Активна метална повърхност към обема разтвор –S/A (m ² /ml)	1.8:1	1.9:1	1.9:1	0.9:1	0.8:1	0.8:1
* Материал, взет от предната (фронтална) част на полевата реакционна бариера.						
** Материал, взет от задната част на полевата реакционна бариера.						

Където транзитното време - t е представено чрез активната порестост - n_0 , обема - V и количеството на преминаващия през реактора замърсен поток - Q . Произведението $\rho_m \cdot n_0 \cdot V$ представлява масата на металното желязо в реактора - W . С някои замествания и с представяне на дебита - Q чрез напречното сечение на замърсения поток - A , пористостта - n и средната скорост на подземните води - u , се достига до:

$$\frac{W}{A} = \frac{u \cdot n}{k_{1,p}} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (12)$$

Където W/A представлява необходимото количество желязо за единица сечение от замърсения поток. Сред предимствата на *уравнение (12)* са, че не ангажира някакво конкретно техническо изпълнение на бариерата, също така не е необходимо директно изчисляване на транзитното време. Недостатък на *уравнение (12)* е неотчитането на променливостта на параметрите, което е задължително да бъде отбелязано при проектирането на всяка една реактивна бариера. Този недостатък може да бъде преодолян чрез въвеждането на някакъв коефициент на сигурност - F .

$$\frac{W}{A} = F \frac{u \cdot n}{k_{1,p}} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (13)$$

Коефициентът - F , обикновено се определя чрез математическо моделиране на филтрационната среда и реактивната бариера и отчита флуктоациите във входните концентрации на замърсителя, скоростта на подземния поток, а също така промяната на пористостта (ако има утаителни процеси в бариерата) и промяната в реакционните показатели. Коефициентът - F трябва да бъде определен така, че да гарантира правилното проектиране на бариерата, дори при най-неблагоприятни стойности на параметрите и стечение на обстоятелствата.

В зависимост от геохимичните и хидрогеоложките условия в участъка на бариерата, коефициента на сигурност може да е с твърде различни стойности ($F=1\div20$), като най-често $F=3-4$.

Вариант 2: Когато междинните форми на основния замърсител са със значителни концентрации

За пример могат да послужат проведените лабораторни опити с органични замърсители, където TCE освен основен замърсител, се явява междинна форма при разпада на PCE.

Методиката е особено подходяща за замърсители, които имат дълъг път на разпад, а генерираните междинни продукти са със значителни концентрации. Разпадът на най-висшия замърсител може да се опише чрез *уравнение (9)*, а разпада на междинните форми е даден в *уравнение (14)*:

$$\frac{dD}{dt} = \alpha \cdot k_{1,p} \cdot \rho_m \cdot C - k_{1,d} \cdot \rho_m \cdot D \quad (14)$$

Където: D - концентрация на междинния продукт;
 $k_{1,d}$ - реакционната константа на междинния продукт [cm³/mg.d];
 α - коеф., зависещ от типа на преобразуващите се замърсители.
Уравнение (14) може да се преобразува до:

4. ПРОЕКТИРАНЕ НА ПРБ

4.1 ОПРЕДЕЛЯНЕ НА НЕОБХОДИМОТО КОЛИЧЕСТВО РЕАГЕНТЕН МАТЕРИАЛ

В тази точка ще бъдат дискутирани въпросите, възникващи на по-късен етап и предшествващи проектирането на реактивните бариери. Барьерите трябва да осигуряват качествено пречистване на водите в продължение на достатъчно дълъг период, така че операционната им цена да е оправдана. Именно поради тези съображения определянето на необходимото количество реагентен материал е от първостепенна важност. В масовия случай изграждането на ПРБ е оправдано само за значими или мащабни замърсявания, където екологичния ефект може да се постигне само за дългогодишни периоди на обработка (10,20 и повече години). Такъв тип замърсявания най-често са свързани с промишлената и селскостопанска човешка дейност, а само в редки случаи замърсяванията могат да са продиктувани от природни фактори. Според особеностите на веществата – замърсители, те биват химически, биологически, радиоактивни, топлинни, като ПРБ са приложими най-вече за първите три типа замърсители. За прогнозиране на времето за което източникът на замърсяване ще произвежда замърсители, както и механизмите на излъчване и разпространение се извършват специални експертни оценки, като част от предварителните проучвания.

Ще бъдат дадени два примера, които препоръчват необходимото количество реагентно вещество. Първият се отнася за един основен замърсител, когато междинните продукти (ако има такива) са с незначителни концентрации и те не оказват съществено влияние върху необходимото сумарно количество реагент. Втори пример се отнася за ситуации, където концентрациите на междинните форми на разпад на основния замърсител е значително и те също трябва да бъдат отбелязани при изчисленията.

Вариант 1: При един основен органичен замърсител

Процесът на разпад на замърсителя може да се опише от уравнение (9):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_{1,p} \cdot \rho_m \cdot C \quad (9)$$

Където: C – концентрация на разтворения замърсител [mg/l];

t – контактно време между замърсителя и железните частици [d];

$k_{1,p}$ – реакционна константа [$\text{cm}^3/\text{mg} \cdot \text{d}$];

ρ_m – маса на железните частици спрямо обема на разтвора [mg/cm^3];

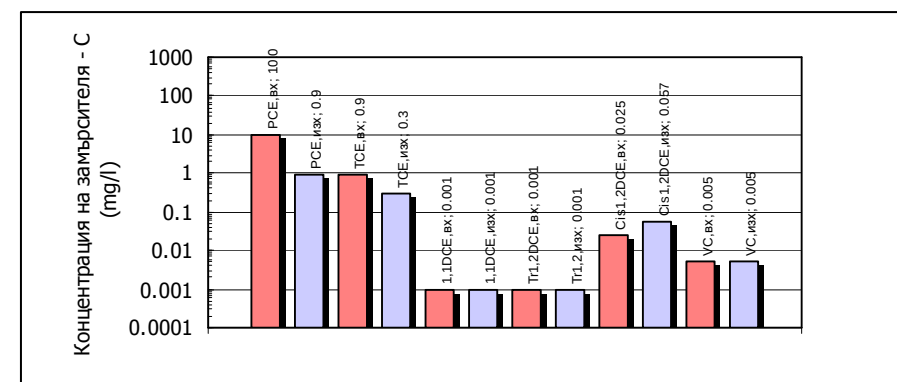
Реакционната константа – $k_{1,p}$ е определена от наклона на графиката $\ln(C/C_0) - f(t)$ за основния замърсител. Константата е с коригирана дименсия, за отчитане на ρ_m в уравнение(9). Уравнение (9) може да се преработи до вида:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{1,p} \cdot \rho_m \cdot t \quad (10)$$

За условията на стабилизирана филтрация през реактивна бариера (реактор), уравнение (10) може да се преработи до:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -\frac{k_{1,p} \cdot \rho_m \cdot n_0 \cdot V}{Q} \quad (11)$$

Продължителността на лабораторните опити е четири месеца, като водни проби за анализ са вземани на всеки 15 дни. Отбелязана е значително намаление в концентрациите на изследваните замърсители PCE и TCE, а техните производни форми на разпад (DCE, VC), въпреки че също са подложени на разпад, не изменят съществено концентрации си, дори във входните участъци на опитната колона те увеличават своите концентрации, което се дължи на освобождаването на нови порции междинни продукти при разпада на по-висшите в химичната верига замърсители. Под влияние на процесите на разпад на замърсители се наблюдава и изменение в състава на водите, изразяващо се в промяна в концентрациите на нейните макро и мезо компоненти и съдържанията на разтворените газове. Наблюдава се и изменение в геохимичните условия на средата, като промяна на pH, Eh, промяна в условията за утаяване, елиминация и мобилизация на вещества. Повлияни от тези промени са йоните на: калций, неорганичен въглерод, нитрати, амоний, хлориди и метални йони. Количествата на разтворения кислород – O_2 намаляват, за сметка на увеличаване на водорода – H_2 . Неповлияни от протичащите реакции са йоните на натрий, калий, магнезий. На Фиг.6 е дадена графика с изменението на концентрациите на замърсители към края на експериментите.



Фиг.6, Графика с разпределение на входните и изходните концентрации на органичните замърсители в края на експериментите (след 105 дни)

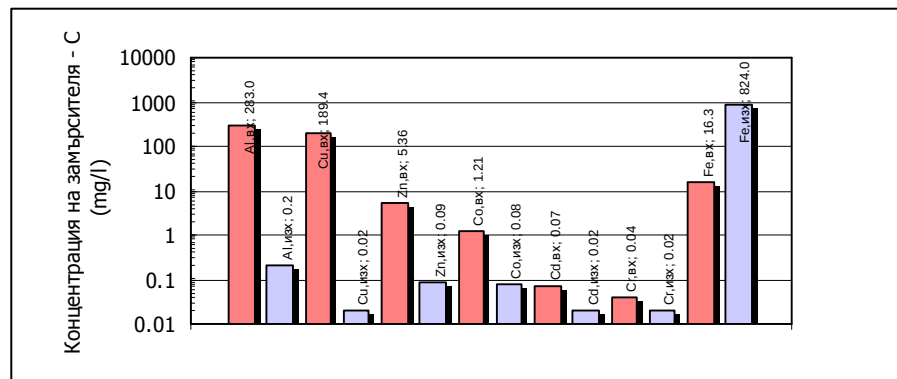
За неорганичните замърсители

В Таблица-3 са дадени някои от параметрите, при които са проведени експериментите.

Таблица 3

Тип реагентен материал	100% железни частици
Филтрационна колона №	Филт. колона №7 (свеж материал)
Скорост на водния поток – V (cm/24h)	45-50
Транзитно време в колоната – t_0 (h)	24-26.6
Порен обем в колоната – V_p (ml)	1300
Активна пористост – n_0 (-)	0.454
Коеф.на филтрация – k (m/24h)	60
Агрег. плътност – ρ (g/cm ³)	4.22
Обемна плътност – ρ_n (g/cm ³)	2.14
Съотношение на количеството желязо към обема разтвор – A (g/ml)	4.35:1
Активна метална повърхност за единица тегло – S (m ² /g)	0.35
Активна мет. пов. към обема разтвор – S/A (m ² /ml)	1.5:1

От взетите от подземни водоизточници проби за анализ са измерени съдържанията на неорганични замърсители. На *Фиг.7* са дадени данни входните и изходните концентрации на замърсителите, измерени към края на експериментите. Продължителността на опита е 32 дни, като пълния водообмен в колоната се постига за около едно денонощие ($V/V_0=32$).



Фиг.7 Графика с разпределението на входните и изходните концентрации на неорганичните замърсители в края на експеримента (след 32 дни).

Водите са много кисели ($pH=3,1$), а замърсителите с най-високи концентрации са сулфатните, алуминиевите и медните йони. За едномесечния период на експериментите са отбелязани следните по-важни изменения в концентрациите на основните замърсители и геохимичните условия в колоната; редукция се наблюдава при всички тежки метали с по-значителни концентрации, сред които Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} . Въпреки значителните си начални концентрации, не е констатирана значителна промяна на сулфатите (само около 10%). От металите единствено разтвореното желязо $Fe^{2+,3+}$ отбелязва повишение в концентрациите си. Промени в концентрациите се наблюдават и при разтворените газове. Като силен окислител, разтворения кислород се консумира веднага след попадането му в колоната. Същевременно процеса на електролитна корозия е съпътстван с отделянето на значителни количества разтворен водороден газ - H_2 (подобно на редукциите на органичните замърсители), който заема част от водопроводящото порно пространство.

За разлика от опитите с органични замърсители, при тези експерименти не е отчетена промяна в съдържанията на някои от естествените елементи на водите, като калций и неорганичен въглерод. Повишение в pH на водата е отчетено само в началните 20 дни от началото на експериментите (с 1 единица). Постепенно с напредването на времето на експериментите промяната на pH намалява до незначителна.

При тези експерименти не се наблюдава утаяване на карбонатни вещества. Това се дължи на ниското pH . Именно то е причината и за високите изходни концентрации на йонно желязо.

По металната повърхност на железните гранули е регистрирано отлагане на значително по количество метално-електролитни утайки, главно на основните елиминирани от течната фаза вещества, като мед и алуминий.

Заключения и изводи

Резултатите от проведените лабораторни изследвания и анализи могат да се обобщат по следния начин:

- Регистрирано е високо ниво на разграждане на тестваните органични замърсители тетрахлоретен (PCE) и трихлоретен (TCE) и пълен разпад на неорганични замърсители алуминий (Al^{3+}) и мед (Cu^{2+});
- Отчетени са настъпилите промени в състава на водите и геохимичните промени на средата;
- Отбелязано е прогресивно намаление на реактивността в колоните и във времето на експериментите и са определени реакционните константи за основните органични и неорганични замърсители;
- Сравнени са резултатите за няколко различни полеви пречиствателни инсталации, обработващи еднотипни замърсители. Набелязани са факторите, водещи до намаление в реактивността на системата, като утаяването калциеви ($CaCO_3$) и железни ($FeCO_3$) карбонати и пр.;
- Направено е сравнение между реактивните капацитети на свежи и три годишно използвани в ПРБ-инсталация железни частици;
- Сравнени са реактивните капацитети на железни частици, взети от предната и от задната части на спомнатата ПРБ-инсталация;
- Набелязани са факторите, водещи до намаляване в реактивността на системата, като отлагането на метални утайки, заемане на част от порното пространство от отделен водороден газ и т.н.;
- Отбелязано е влиянието на микробиологични фактори при разграждането на замърсителите;

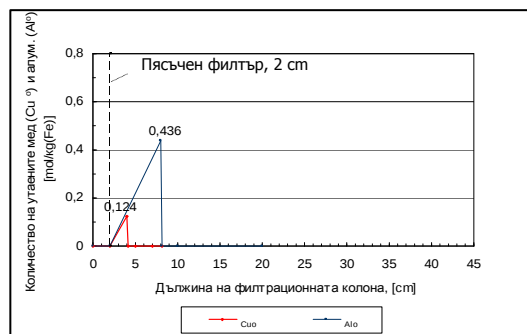
Могат да се направят и някои изводи, по-важните от които са:

- Крайният екологичен успех от проведените експерименти може да се приеме за умерено-добър. Въпреки успешното елиминиране на всички метали от течната фаза, могат да се отбележат и някои недостатъци. Намалението на сулфатите е едва в порядъка на 10% спрямо входните им нива, а те са замърсителя с най-висока концентрация при тези тестове. Подобни резултати бяха получени и при опитите с органични замърсители. Явно е, че железните ПРБ не са достатъчно ефективни за пречистването на сулфатите, а краткостта на експериментите не дава добри предпоставки за проявление на микробна дейност, която евентуално би повлияло при разпада им. В случая успешно пречистване на водите от сулфати може да се постигне с помощта на процесите на биоразграждане и използване на комбинирани реактивни бариери;
- За разлика от експериментите с органични замърсители, където се наблюдава трайно повишение и стабилизация на pH на средата, при опитите с неорганичните замърсители, то е слабо изразено и само в начало на експериментите. Високата киселинност на водите има двустранно влияние: от една страна то е условие за отсъствиена минерално отлагане на железни и калциеви карбонати в порното пространство на реактивната бариера, което безспорно би се изразило в намаляване на редуктивната способност на бариерата. От друга страна киселите води са причината за силното повишаване на съдържанието на Fe^{2+} на изхода на бариерата, което е недопустимо. За да не се допусне замърсяване на водите с йонно желязо е необходимо трайно повишаване и стабилизирание на pH на средата, което би довело до утаяването му, най-често във вид на $FeCO_3$ (сидерит). Повишаването на pH на водите може да се постигне чрез внедряване на пласт, подходяща за целта суровина в участъка след реактивната бариера, но допълнителни изследвания, свързани с проучването на тези възможности и за подобряването на геохимичните параметри на водите не са извършвани на този етап;

входа и изхода на реакционната колона са $\Delta \text{Fe}^{2+,3+} = 808 \text{ mg/l}$ или $\Delta \text{Fe}^{2+,3+} = 14.47 \text{ mmol/l}$. За едно денонощие, загубите на метално желязо са изчислени на $18.81 \text{ mmol}(\text{Fe}^0)/\text{d}$ или $1050 \text{ mg}(\text{Fe}^0)/\text{d}$. Според данните за концентрациите на разтворените йони на тежки метали, около 77% процента от загубите на метално желязо се дължат на елиминирани от течната фаза метални йони. Останалите 23% от загубите на метално желязо се дължат на съпътстващи химични реакции, като например *реакция (6)*.

Другият фактор, рефлектиращ върху реактивитета на колоната е задръстването на водопроводящото порно пространство. За разлика от разпада на органични замърсители, където утаените продукти са основно от карбонатно минерално вещество, при разпада на тежки метали, освен карбонати се утаяват и самите неутрализираните от течната фаза метали. В зависимост от конкретните геохимични условия на средата, като pH, Eh и т.н., отношението между количествата на металните и карбонатните утайки може да бъде твърде различно. При тези експерименти например, утайките са изцяло от утаените метали (главно мед и алуминий). Това се дължи на изключително киселите води (pH=3.1), при които не се наблюдава карбонатно утаяване.

Количествата на утаените мед и алуминий в края на експеримента (след 32 денонощия) е дадено на *Фиг.15*.



Фиг.15 Графика с разпределението на утаените мед (Cu) и алуминий (Al) по дължината на колона №7, определени след приключването на експеримента (след 32 денонощия)

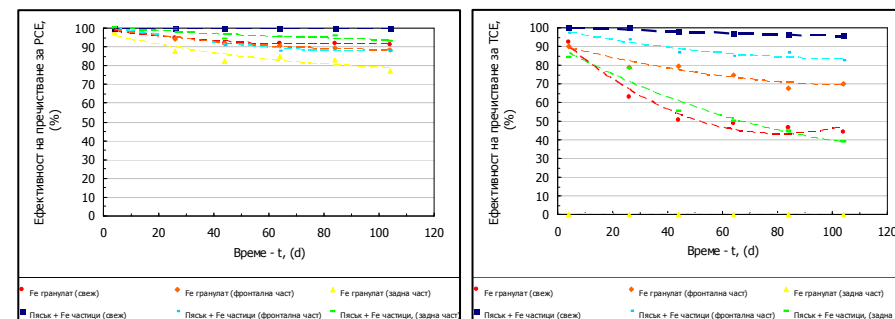
Микробиологични аспекти

Уязвими на биоразпад при тези експерименти биха могли да бъдат: SO_4^{2-} , H_2 , а също и някои от разтворените метали. Поради краткостта на експериментите е счислено, че влиянието на микроорганизмите, като фактор ще е незначително и специални изследвания не са провеждани. Счита се, че незначителната промяна на концентрациите на сулфатите се дължи на химическа реакция, независеща от биологичната дейност на микроорганизмите, подобно на *реакция (6)*.

3.3 ДИСКУСИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ И ИЗВОДИ

За органичните замърсители

Разпадът на PCE с добро приближение може да се опише като процес, протичащ с равномерни темпове на намаляване на концентрациите, по дължините на филт. колонии, т.е.: $\partial C/\partial x = -a \cdot C$. Ефектът е най-ясно изразен в началото на опитите, където графиката на разпад е най-стръмна. Скоростта на разпад може да бъде изразена чрез наклона на графиката и чрез параметъра – a . В началото на опитите се наблюдава пълно елиминирание на замърсителя PCE. Постепенно във времето на експеримента изходните концентрации на PCE растат, което се обяснява с намаляването на капацитета на реагентните материали. В края на експериментите с продължителност от четири месеца, крайните загуби на PCE, т.е. ефективността на реактивната колона да неутрализира този замърсител е в порядъка 80-100%, което е показано и на *Фиг.8*.



Фиг.8, Графики с ефективността на тестовите реагентни материали да неутрализират основните замърсители PCE и TCE по време на експериментите

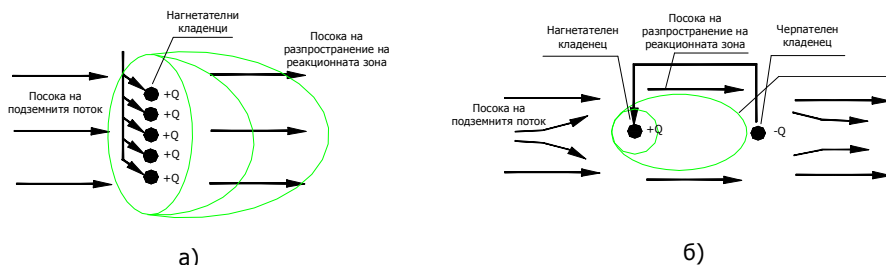
Същевременно разпада на TCE протича по механизъм, различен от този на PCE. Характерни са две фази на разпад: първата фаза се изразява в първоначално повишаване в концентрациите на TCE в началните моменти на постъпване на замърсителя във филтрационната колона. Това повишение е в порядъка на 20-30% спрямо входната му концентрация и се дължи на разпада на PCE, който освобождава нови порции трихлоретен. В тези начални моменти отделените при разпада на PCE количества трихлоретен са по-високи от количествата на разпадащия се входящ трихлоретен. Втората фаза се характеризира с прогресивно намаляване на концентрациите на TCE, тя настъпва обикновено около 10 часа след постъпването на разтвора в колоната. Освен намаление на деградационния капацитет на реагентите се наблюдава прогресивно удължаване във времето на клоната на повишение на TCE, т.е. има проникване на все по-големи порции PCE навътре в реактивната колона, водещо до увеличаване на първата фаза на разпад на TCE.

Крайните загуби на TCE по време на експериментите за различните реакционни колонии е показано на *Фиг.8*. Може да се отбележи, че разпада на TCE е по-слабо изразен от този на PCE. Това частично се дължи на ниските концентрации на TCE. Друга възможна причина е присъствието на по-силен реагент, като PCE, който освен че конкурира редукцията на трихлоретена, също така е причина за отделянето на допълнителни порции TCE. Разпадът на TCE е най-слабо изразен в колонии 3 и 6, при които е използвана пластова вода, взета от задната част на полева реакционна бариера (ПРБ). Тази вода се отличава по състав от използваната при другите филт. колонии и за нея са променени някои гидрохимични характеристики като pH. При колонии №№3 и 6 не се наблюдава така характерното при другите колонии нарастване на pH (около 3-4

барьерата се явява преграда само за разтворените в нея замърсители, които биват трансформирани до нетоксични и по-малко опасни имобилизирани форми.

Фазовото състояние на реагентите използвани в *"in situ"* технологиите може да е твърдо, течо или газообразно. ПРБ могат да бъдат изградени само от твърдофазови материали. В зависимост от третираните замърсители и избраната схема на пречистване, най-често използваните ПРБ материали са някои метали, химически субстанции, някои почви, скални и полускални материали, които притежават реагентни способности или с присъствието си спомагат за достигане до подходяща за редукцията на замърсителите геохимична среда в барьерата. Използваеми са и някои органични материали като дървени стърготини, листа и др. Последните се използват основно като среда, подходяща за развитие на микроорганизми, които с дейността си биха благоприятствали директно или индиректно за пречистване на водите.

Приложение намират и технологии, при които реагентите са течности или газове. Това са технологии формиращи реакционни зони, които работят на принцип различен от този на ПРБ. Технологията се изразява в нагнетяване на реагентен разтвор или газове в пласта, чрез система от нагнетателни или нагнетателно-черпателни кладенци. Първата схема е по подходяща за водоносни пластове с по-добри филтрационни свойства и добре изразена структура на подземния поток, където след първоначалното инжектиране на реагентния разтвор или газ, реакционната зона се разпространява изключително за сметка на конвективния пренос в пласта, т.е. по посока на придвижване на подземните води. Втората схема е известна още и като схема на реинжекция. Тя позволява значително по-добро управление и третиране на замърсеното тяло, където скоростта и посоката на разпространение на реакционната зона може да се коригира с промяна на дебита и поляритета на кладенците. Схемата е особено подходяща за пластове със забавен водообмен и в условията на басейн с ниски скорости на подземните води. Принципно схема на формиращите реакционни зони технологии, е показано на Фиг.2.



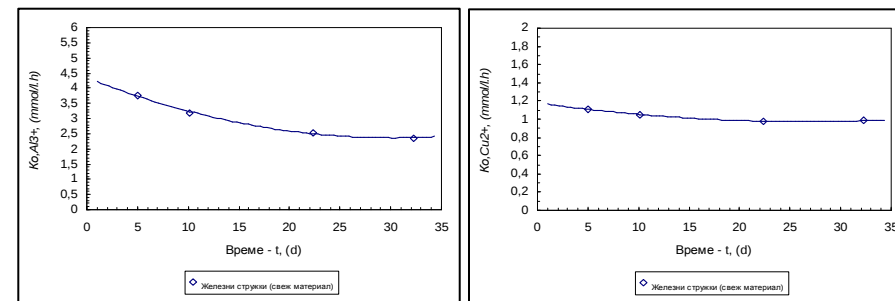
Фиг.2, Разновидности на формиращите реакционни зони технологии;
а) Нагнетателна схема, б) нагнетателно-черпателна схема (реинжекция)

Сравнително рядко използвани, но с голям потенциал за развитие са безреагентните технологии; като пример за тях е използването на електричните полета. Има опити за използването и на други физически полета, като технология за пречистване на замърсени води.

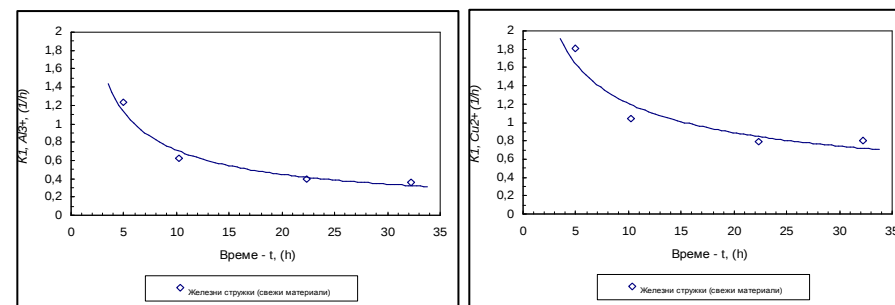
2.1 ДЕФИНИЦИЯ ЗА ПРБ

Като дефиниция за Пропусклива Реактивна Барьера (ПРБ) може да се даде следната формулировка: това е инсталиране на реагентен материал под земната повърхност така, че внедреното тяло да пресече пътя на замърсения подземен поток, като осигури безпрепятственото преминаване на водите през порьозната си структура и преобразува

За оценка на капацитета на изпитваните реагентни материали във времето, отново са определени двете реакционни константи: k_0 и k_1 . Те са определени за двата замърсителя с най-високи концентрации, алуминий - Al^{3+} и мед - Cu^{2+} . Константата от нулев порядък- k_0 е определена директно от наклона в графиките на разпад $C-f(t)$. Константата - k_1 за времето на експериментите е определена от наклона на графика $\ln(C/C_0)-f(t)$. Резултатите са за k_0 са дадени на Фиг.13. Резултатите са за k_1 са дадени на Фиг.14.



Фиг.13 Графика с разпределението на реакционната константа- k_0 за замърсители алуминий - Al^{3+} и мед - Cu^{2+}



Фиг.14 Графика с разпределението на реакционната константа- k_1 за замърсители алуминий - Al^{3+} и мед - Cu^{2+}

Константите са с най-високи в началото на експериментите, подобно на опитите с органични замърсители. Факторите обуславящи това са същите, както при органичните замърсители. Съществена разлика се изразява в отсъствието на карбонатни отложения в проводящото пространство на реактивната колона, но за сметка на това върху повърхността на железните частици се отлагат преминалите от течната фаза електролити на металите – замърсители, частиците метална мед и алуминий.

За по-продължителни периоди от време факторите, които биха се отразили върху реактивитета на колоната са следните: безпорно от съществено значение е количеството на използвания реагент (железни гранули). При корозия на желязото и при неутрализация на разтворените метали се произвеждат значителни количества йонно желязо ($Fe^{2+,3+}$), което се дължи на загубите на метално желязо (Fe^0). Според направените изчисления, промяната в концентрациите на разтвореното желязо между

Микробиологични аспекти

Микроорганизмите могат да участват при неутрализацията на замърсителите. Потенциално податливи на биоразпад при тези експерименти са: нитратите - NO_3^- , сулфати - SO_4^{2-} , водороден газ - H_2 , а също и някои от крайните продукти на разпад на органичните замърсители, като етени и етани.

За времето на експериментите няма регистрирано проявление на биоактивност. Счита се, че времето от 4 месеца е било недостатъчно за поява и стабилизиране на микроорганизми, което е потвърдено и от получените резултати.

Не е отчетен нитратен биоразпад, който би се изразил в прогресивно намаляване във времето на крайните концентрации на амониевите йони и в повишаване на концентрациите на N_2 .

По време на експериментите са отчетени стабилни нива на изходните концентрации на сулфатите, което е белег за отсъствие на сулфатна биоредукция. Известно намаление в изходните концентрации на сулфатите най-вероятно е продиктувано от *реакция 6*, която не е под влияние на микробиологични процеси:



От измерванията на отделените от всяка филтрационна колона количества H_2 , е установено, че те са сравнително постоянни във времето. Крайните концентрации на етаните и етените са също постоянни за времето на експериментите, което също е белег за отсъствието на биоразпад.

Процеси на биоразграждане са били констатирани при почти всички по-продължителни мониторингови наблюдения на полевите ПРБ. Основните причини за отсъствието им при тези колонни експерименти е неголямата им продължителност в сравнение с продължителността на работа на полевите инсталации, а също така на стерилността при провеждането на опитите.

За неорганичните замърсители

От наблюденията е установено, че пълната елиминация на неорганичните замърсители от течната фаза се извършва в първите 3-4 часа след попадането на замърсения воден поток в досег с железните часитци, или това съответства на първите 5-6 cm от началото на филтрационната колона. Зоната в която са утаени отложенията от метална мед и алуминий също съвпада с първите няколко сантиметра от реакционната колона. Неутрализацията на двата основни замърсители се определя от *реакции (7) и (8)*.



От двете реакции е видно, че за неутрализирането на алуминиевите йони от течната фаза е необходимо 50% повече отделени при корозията на желязото електрони, в сравнение с медта. Като резултат на това може да се очаква, че утаяването на медта ще се извършва с по-бързо в сравнение с тези на алуминия. Тези очаквания се потвърждават, както от графиките на разпад, така и от визуалните наблюдения. От наблюденията, утаяването на метална мед се извършва съвсем в началото на колоната (първите 1-2cm), докато утайките на алуминия са разположени по-навътре в нея.

Елиминацията на метални йони от течната фаза, подобно на разпада на тетрахлоретена - PCE може добре да бъде описана, като процес протичащ с равномерни (линейни) темпове на намаление на концентрациите по дължината на филтрационната колона, т.е.: $\partial C / \partial x = -a \cdot C$.

Причина е и отсъствието в началото на експериментите на утаени минерални вещества, които постепенно образуват обвивка около металните частици и което също спомага за прогресивно намаляване на реактивността;

В началото на опитите има големи количества разтворен кислород – O_2 , явяващ се донор на електрони и спомагащ за разпада на замърсителите;

По време на експериментите във филтрационните колонии се отделят значителни количества водород - H_2 , който заема част от порното пространство (според някои автори H_2 заема между 4-9% от него). По този начин газа допълнително възпрепятства контакта между металната повърхност и замърсителите;

По-добрата ефективност на колонии 1 и 4 се обяснява с това, че при тях катализиращите корозионната реакция железни частици са свежи и притежават по-голяма активна метална повърхност, в сравнение с частиците от другите колонии. Железните частици взети от предната част на полевата инсталация и които са неутрализирали най-големите порции замърсители са със сравнително по-ниска реактивна способност, в сравнение с частиците от задната част на бариерата.

След период от около да месеца, промяната в реакционните показатели за всички опитни колонии не е така голяма, както в самото начало. Едно от важните наблюдения към края на експериментите е доближаването по стойности на реакционните показатели при всички опитни колонии.

От проведените наблюдения, могат да се направят следните изводи и прогнози:

Видът на използваното реагентно желязо, включително и това, което вече е било използвано се отразява върху скоростта на разпад на замърсителите, само за сравнително краткотраен период от време (за тези експерименти до 2 месеца от тяхното начало);

За продължителни периоди от време основните фактори, които влияят при разпада са два:

Първият е количеството на реагента; бе споменато, че корозионния процес е съпътстван с преминаване на желязото от метална в йонна форма. То трябва да е обезпечено за достатъчно дълъг период от време и да бъде съобразено с експлоатационния срок на реактивната бариера;

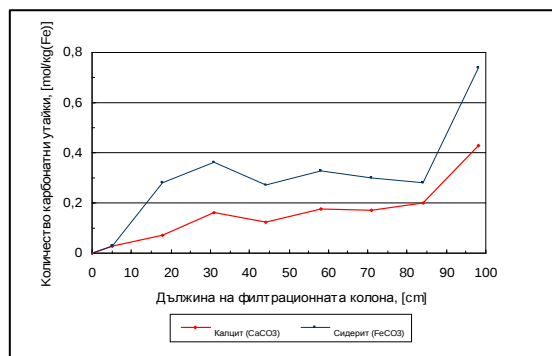
Втория фактор се явява утаяването на минерални отложения в порното пространство на реактивната бариера;

Утаяването на вещества е продължителен във времето процес, продиктуван от настъпилите хидрогеохимични промени. За по продължителни периоди, утаяването на минерални вещества се явява основния фактор за прогресивното намаляване на ефективността на бариерите. Утаяването оказва въздействие в два аспекта: първо то довежда до намаляване на водопроводящото порно пространство (колматация), което се изразява във влошаване на филтрационните свойства и намаляване на пропускливостта на средата. От многобройните примери в световната практика е установено, че загубите на водопропускливост в реактивните бариери най-често не е съществен проблем. Това се дължи на по-добрите филтрационни характеристики на бариерата в сравнение с тези на водоносния пласт. Ефективната пористост на реагентните материали при тези експерименти е: $n_p=0.37-0.47$, което е характерно за силно водопропускливи пластове. Същевременно утаяването на минерални вещества е затихващ във времето процес, подобно на промяната в реактивните способности на бариерата. Вторият и по-важен аспект се изразява в това, че отложенията изграждат обвивка около металните частици, с което възпрепятстват контакта между тях и замърсителя. Проникването на все по-големи порции замърсител в дълбочина в бариерата е свързано именно с тези утайтелни процеси.

Причина за появата на утайтелни процеси е електролитната корозия на желязото в следствие на която, част от разтворения във водата H^+ се изразходва. Разпадът на

разтворени органични замърсители, също довежда до намаляването на концентрациите на H^+ . В резултат на това, водата се набогатява на OH^- което довежда до увеличаване на pH. Повишеното pH води до отнемстване в бикарбонат-карбонатното равновесие, което от своя страна е причината за утаяването на карбонатни минерали. Основните минерали, подложени на утаяване са калциевите, магнезиевите и железните карбонати, като преобладаващи са калциевият карбонат - $CaCO_3$ (калцит) и в по-ограничена степен железен карбонат - $FeCO_3$ (сидерит).

Количествена оценка на процесите на утаяване на карбонати след края на експериментите за колона №1 е дадена на *Фиг. 11*.



Фиг.11 Графика с разпределението на утаените калцит ($CaCO_3$) и сидерит ($FeCO_3$) по дължината на филтрационна колона №1, определени след приключването на експериментите. $CaCO_3$ е определен от ΔCa , а $FeCO_3$ от $\Delta TIC-\Delta Ca$.

Количеството на утаения калцит е определено по разликата между входните и изходните концентрации на калциевите йони в разтвора. Утаеният сидерит е определен, като е отчетена промяната в концентрациите на неорганичния въглерод, като карбонати (CO_3^{2-}), гидрогенкарбонати (HCO_3^-) и разтворен въглероден двуокис (CO_2).

Най-голямо количество утайки има в първата третина и в края на колоната. Даденият на *Фиг. 11* пример е за колона №1, като разпределението на минералните отложение е подобно и за колони №2,4 и 5. Изключение правят колони №3 и №6. При тях използваната за експеримента вода е със по-ниски концентрации на разтворени Ca^{2+} , HCO_3^- и CO_3^{2-} поради което, натрупаните минерални отложения са по-малки по количества. Въпреки че в края на експериментите, всички опитни колони имат близки по стойност реакционни показатели, при продължителна работа се очаква, колони №3 и №6 да се проявят с по-висок реактивен капацитет. Последното може да се обясни именно с влиянието на утаителните процеси върху ефективността на системата.

За добиване на по-ясна представа за факторите, оказващи влияние върху процесите на утаяване на минерални вещества на *Табл. 4* и *Фиг.12* е дадена информация за някои изградени железни ПРБ по света.

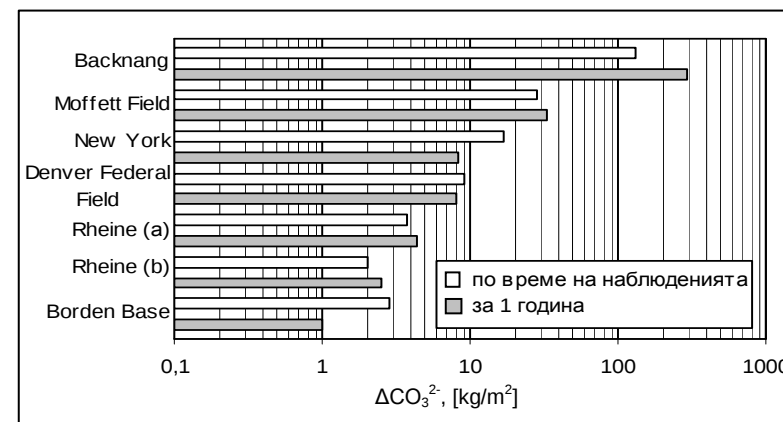
От приложените примери е видно, че сумарното количество на утаените в различните ПРБ карбонати може да е твърде различно. Факторите от които зависи количеството на утаените карбонати са:

- Входните концентрации на калциеви - Ca^{2+} , гидрогенкарбонатни - HCO_3^- и карбонатни - CO_3^{2-} йони. При високо минерализирани и особено твърди води, ефективността на технологията е ниска;

- Активната реактивна повърхност на желязото за единица тегло; от този фактор зависи силата на корозионния процес;
- Фактор може да се явят и някои филтрационни характеристики на водоносния пласт;
- Важен фактор могат да бъдат и хидрохимичните характеристики на водата, като pH и Eh. При опитите с неорганичните замърсители, ниското pH е основната причина за отсъствието на процесите на утаяване на минерални агрегати, като калцит и сидерит.

Таблица 4.

ПРБ	Backnang	Moffett Field	New York, Ind.Facility	Denver, Federal Field	Rheine, (a)	Rheine, (b)	Borden Base, Ontario
Източник:		Sass et al.1998	Vogan et al., 1999	McMahon et al., 1999	Ebert et al.,1999	Ebert et al.,1999	O'Hannesian & Gillham,1999
Тип реагент:				Реакционна врата-2	Fe гранулат	50%Fe + 50%гравий	22%Fe + 78%гравий
Скорост на ПВ, [cm/d]	390	150	20	11	6	6	8.2
Период на набл.,[d]	157	300	730	425	300	300	1825
Ефективна пористост, [-]	0.46	0.33	0.5	0.6	0.48	0.46	0.3
Поток [l/d.m ²]	1794	750	100	66	29	28	25
HCO_3^- (вх.) [mg/l]	560-500	210-310	290	-	-	-	170
HCO_3^- (изх.) [mg/l]	80	10-130	60	-	-	-	95-120
ΔHCO_3^- [mg/l]	450	190	230	336	430	250	62.5



Фиг.12 Количество на утаените карбонати в някои железни ПРБ; ΔCO_3^{2-} е изчислен от разликата между HCO_3^- (вх) и HCO_3^- (изх), и е валидно за сечение-1 m² от входящия подземен поток. Rheine (a) - ПРБ с реагенти, идентични на тези в колони 1, 2 и 3. Rheine (b) - ПРБ с реагенти, идентични на тези използвани в колони 4, 5 и 6