

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290304** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.05.31

(51) Int. Cl. **B09C 1/06** (2006.01)
F23G 7/14 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.07.20

(54) СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ ГОРЕНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(31) **62/878,136**

(32) **2019.07.24**

(33) **US**

(86) **PCT/US2020/042744**

(87) **WO 2021/016170 2021.01.28**

(71) Заявитель:
**ДЖЕОСИНТЕК КОНСАЛТАНТС,
ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:
**Грант Гэйвин, Мэйджор Дэвид,
Скоулз Грант, Герхард Джейсон (CA)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретением обеспечивается способ восстановления загрязненной пористой матрицы, включающий выбор типа и количества органического топлива с целью создания способной тлеть смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы и регулирование скорости добавления окислителя с целью воздействия на соотношение долей продукта разрушения вследствие окислительного разложения, продукта разрушения вследствие неокислительного разложения и процессов восстановления без разрушения. Способ дополнительно включает улавливание испарившегося загрязнителя и любых газообразных продуктов разрушения загрязнителя.



202290304

A1

A1

202290304

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-572676EA/026

СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ ГОРЕНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

[0001] Настоящей заявкой испрашивается приоритет заявки США № 62/878136, поданной 24 июля 2019 г., включаемой в настоящий документ путем ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] Настоящее изобретение относится к способам, включающим тлеющее горение с целью восстановления пористой среды, загрязненной трудноразлагаемыми соединениями. Такие способы включают подходы, в которых трудноразлагаемые соединения сами по себе не являются первичным топливом реакции тлеющего горения.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Тление представляет собой горение материала на поверхности твердого или жидкого материала. Например, когда горючий материал (например, табак) уплотняют с образованием пористого твердого тела (например, сигареты) и зажигают, окислитель (например, кислород) диффундирует в поверхностный слой материала, и горение происходит на поверхности фрагмента табачного листа. Тление рассматривается как гетерогенная реакция горения, поскольку окислитель (газообразный) и топливо (жидкое или твердое) являются разными фазами. В отличие от этого, горение в пламени является гомогенной реакцией, происходящей в одной (газообразной) фазе.

[0004] Тлеющее горение, применяемое для восстановления загрязненных почв, в промышленном масштабе известно как технология STAR (Self-sustaining Treatment for Active Remediation, Самоподдерживающаяся обработка для активной рекультивации), являющаяся предметом патента США 8132987.

[0005] Для инициирования и поддержания реакции тлеющего горения необходим кратковременный подвод энергии и введение окислителя (например, кислорода, воздуха и т.д.). Тлеющее горение возможно только в присутствии источника топлива и пористой матрицы. Типичным примером реакции тлеющего горения является горение брикетированного древесного угля, при котором древесный уголь является и топливом, и пористой матрицей. Однако, в процессе STAR топливом является органический загрязнитель, а пористой матрицей - объем подлежащей рекультивации почвы.

[0006] Тлеющее горение органического загрязнителя является самоподдерживающимся в том смысле, что может требоваться только подвод энергии, достаточной для воспламенения материала; после воспламенения горение материала может продолжаться, пока имеется достаточно топлива (горючего материала) и кислорода для горения. Это отличается, например, от известных процессов термического восстановления, таких как термодесорбция, требующих постоянного подвода энергии.

[0007] В отсутствии достаточного количества топлива (т.е., когда концентрация загрязнителя или насыщение им почвы слишком мало для реакции

самоподдерживающегося горения), в пористую матрицу может быть добавлено органическое топливо для облегчения процесса тлеющего горения и восстановления загрязненного материала пористой матрицы.

[0008] Существует множество органических и неорганических загрязнителей, устойчивых к воздействию химических, биологических и других средств. Примерами трудноразлагаемых соединений являются пер- и полифторалкильные соединения (polyfluoroalkyl substances, PFAS), диоксины и PCB (polychlorinated biphenyls, полихлорированные дифенилы), металлы и другие неорганические соединения. Однако, эти типы трудноразлагаемых соединений могут поддаваться окислительному разложению путем тлеющего горения.

[0009] В заявке на патент США US 15/608797 говорится об использовании тлеющего горения для разрушения трудноразлагаемых соединений путем окислительного разложения (т.е., сжигания) в загрязненной почве путем добавления, сначала, твердого или жидкого топлива, содержащего органический материал и выполняющего роль первичного топлива для горения. К твердому топливу, применимому с этой целью, относится воск, древесная щепа, опилки, бракованные шины, отходы каучуковых соединений, уголь, гранулированный активированный уголь, твердый жир и их сочетания. Также известно, что с этой целью может быть использовано такое жидкое топливо, как растительное масло, сырая нефть, отработанные масла, избыточный ил, смола, полимеры и их сочетания. Для проведения этого процесса также могут быть одновременно использованы твердое и жидкое топливо.

[0010] Окислительное разложение PFAS и других трудноразлагаемых соединений посредством тлеющего горения возможно, если температура реакции горения достаточно высокая. При тлеющем горении температура является функцией сложного взаимодействия различных компонентов системы, в том числе, типа топлива, количества топлива, скорости окисления, скорости добавления окислителя, наличия и параметров теплопоглотителей и других факторов. Температура, необходимая для окислительного разложения трудноразлагаемых соединений, при тлеющем горении может быть достигнута, главным образом, путем выбора надлежащего топлива с высокой температурой горения, которое добавляют в загрязненную почву. Например, когда в качестве первичного топлива для горения используют гранулированный активированный уголь (granular activated carbon, GAC), при <5% вес. в почве может быть достигнута температура, необходимая для окислительного разложения PFAS (как полагают, >900°C).

[0011] В заявке на патент США 15/608797, цитируемой выше, цель состоит в окислительном разложении загрязнителя в почве. Однако, для рекультивации загрязненных почв не требуется окислительного разложения загрязнителей. Удаление загрязнителей без разрушения или процессы разделения, такие как термодесорбция, также позволяют очищать загрязненные почвы.

[0012] Термодесорбция представляет собой природовосстановительную технологию, в которой загрязнители удаляют (отделяют) из почвы путем испарения с

использованием тепла. Испарившиеся загрязнители обычно улавливают для последующего разложения или утилизации. Термодесорбция может быть применена для восстановления почв, подвергнувшихся влиянию трудноразлагаемых соединений. Например, в ходе проведенных недавно исследований продемонстрировано, что температуры 350°C (намного ниже температуры, необходимой для термического разложения) может быть достаточно для удаления, приблизительно, 99,4 процента всех PFAS (проанализировано 29 соединений PFAS) в течении двух дней (<https://www.jacobs.com/news/236/jacobs-study-demonstrates-effective-removal-of-per--and-polyfluoroalkyl-substances-from-soil>).

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0013] Термодесорбцию обычно осуществляют, размещая в почве газовые или электрические нагреватели и подводя к ним энергию до тех пор, пока весь объем почвы не будет нагрет путем теплопроводности до заданной температуры обработки. В целом, этот процесс считается энергоемким и дорогостоящим. Однако, в соответствии с первым аспектом изобретения, описываемого в настоящем документе, тлеющее горение также может запускать процесс термодесорбции трудноразлагаемых соединений, если температура реакции тлеющего горения ниже температуры, при которой происходит окислительное разложение, что является энергосберегающей альтернативой нагреванию почвы при помощи газовых или электрических нагревателей.

[0014] В соответствии со вторым аспектом изобретения, описываемого в настоящем документе, при некоторых условиях тлеющее горение может также приводить к термическому разложению (неокислительному разрушению) трудноразлагаемых соединений. Наконец, в соответствии с третьим аспектом изобретения, описываемого в настоящем документе, при некоторых условиях имеют место окислительное разложение (т.е., горение), термическое разложение и термодесорбция (т.е., испарение), и соотношение этих процессов является функцией температуры и рабочих параметров системы тлеющего горения.

[0015] Например, если рассматривать восстановление почвы, загрязненной соединениями PFAS, реакция тлеющего горения, благоприятствующая внутрипочвенному окислительному разложению, может включать введение гранулированного активированного угля в высокой концентрации (например, от 5 до 10% вес.) и инжектирование воздуха с малым расходом для максимального увеличения температуры и минимального удаления испарившихся соединений. Однако, если целью является стимулирование удаления (а не разложения) PFAS, то гранулированный активированный уголь следует вводить в низкой концентрации (например, 1-3% вес.) при высоком расходе инжектируемого воздуха. Для термического разложения (т.е., неокислительного разложения) благоприятны температура/расход в интервале между этими предельными случаями. Соотношением окислительного разложения, термического разложения и удаления без разрушения (т.е., испарения) загрязнителей можно управлять путем выбора твердого или жидкого топлива (его типа и количества), введения теплопоглотителя и

контроля скорости введения в систему окислителя, а также их сочетаний.

[0016] В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, способ восстановления загрязненной почвы включает выбор твердого и/или жидкого органического топлива, создание способной тлеть смеси загрязненной почвы и органического топлива, нагревание части способной тлеть смеси и продавливание окислителя через способную тлеть смесь с целью инициирования самоподдерживающегося тлеющего горения способной тлеть смеси. После инициирования источник тепла, подведенного к способной тлеть смеси, удаляют, и самоподдерживающееся тлеющее горение распространяется по способной тлеть смеси.

[0017] В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, способ дополнительно включает регулирование скорости введения в способную тлеть смесь окислителя так, чтобы испарялась, по меньшей мере, уловимая часть загрязнителя, и улавливание испарившегося загрязнителя.

[0018] В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения, способ включает регулирование скорости введения в способную тлеть смесь окислителя так, чтобы часть загрязнителя разрушалась с образованием, по меньшей мере, одной уловимой части газообразного продукта разрушения, и так, чтобы, по меньшей мере, уловимая часть загрязнителя испарялась, и улавливание испарившегося загрязнителя и газообразного продукта разрушения загрязнителя. В некоторых вариантах осуществления изобретения соотношение продукта разрушения вследствие окислительного разложения, продукта разрушения вследствие термического разложения и испарившегося загрязнителя регулируют путем регулирования скорости введения в способную тлеть смесь окислителя.

[0019] В некоторых вариантах осуществления изобретения соотношение окислительного разложения, термического разложения и испарения можно дополнительно регулировать путем выбора органического топлива с точки зрения его типа и количества и/или введения теплопоглотителя.

[0020] В соответствии с данным способом, горение может распространяться от точки воспламенения. Органическое топливо может представлять собой воск, древесную щепу, опилки, бракованные шины, отходы каучуковых соединений, уголь, гранулированный активированный уголь, твердый жир, растительное масло, сырую нефть, отработанные масла, избыточный ил, смолу, полимеры и другие органические материалы, которые сами по себе образуют пористую матрицу или могут быть смешаны с пористым материалом, и их сочетания. Органическое топливо может иметь форму жидкости, суспензии или твердого тела.

[0021] В некоторых вариантах осуществления изобретения загрязненная пористая матрица может быть смешана с органическим топливом с образованием способной тлеть смеси. Способная тлеть смесь может быть сожжена на месте или сожжена над уровнем земли.

[0022] Окислитель может проталкиваться через способную тлеть смесь путем инжектирования в способную тлеть смесь воздуха через один или несколько

нагнетательных впусков и/или путем создания разрежения для всасывания окислителя через способную тлеть смесь. Окислитель может проталкиваться через способную тлеть смесь с линейной скоростью от 0,0001 до 100 см/с.

[0023] Самоподдерживающееся тлеющее горение может быть инициировано путем подведения к способной тлеть смеси тепла от, по меньшей мере, одного внутреннего источника нагревания путем теплопроводности, непосредственно контактирующего со способной тлеть смесью, или, по меньшей мере, одного источника конвективного нагревания, соединенного со способной тлеть смесью. Источник конвективного нагревания, соединенный со способной тлеть смесью, может быть наружным по отношению к смеси или может быть размещен внутри способной тлеть смеси. Самоподдерживающееся тлеющее горение также может быть инициировано путем нагревания способной тлеть смеси излучением. Тлеющее горение может быть проведено при температуре, лежащей в диапазоне от 200 до 2000 градусов Цельсия.

[0024] В одном из вариантов осуществления изобретением обеспечивается способ размещения органического топлива так, что под уровнем земли образуется способная тлеть смесь, которая может улавливать (например, абсорбировать) растворенные загрязнители и/или которая может инкапсулировать объем почвы, содержащий загрязнители.

[0025] В других вариантах осуществления изобретения объем почвы, содержащий загрязнители, смешивают с органическим топливом и другими материалами для обработки с целью создания способной тлеть смеси.

[0026] В других вариантах осуществления изобретения способная тлеть смесь абсорбирует и накапливает загрязнители в высокой концентрации, обеспечивая возможность их удаления из воды и их последующее разложение или удаление путем тлеющего горения.

[0027] В других вариантах осуществления изобретения абсорбция и повышение концентрации загрязнителей облегчает процесс тлеющего горения способной тлеть смеси.

[0028] В других вариантах осуществления изобретения при горении способной тлеть смеси достигается температура, при которой происходит горение, термическое разложение и/или удаление путем испарения загрязнителей, содержащихся в способной тлеть смеси.

[0029] В других вариантах осуществления изобретения после горения в объем почвы, содержащий загрязнители, может быть введен дополнительный органический материал для дополнительной обработки.

[0030] В других вариантах осуществления изобретения способная тлеть смесь может быть сожжена на месте (т.е., *in situ*).

[0031] В других вариантах осуществления изобретения способная тлеть смесь может быть извлечена и сожжена путем тлеющего горения над уровнем земли (т.е., *ex situ*).

[0032] В других вариантах осуществления изобретения способная тлеть смесь

может быть создана и сожжена путем тлеющего горения над уровнем земли (т.е., *ex situ*).

[0033] Вообще говоря, в каждом из описанных выше вариантов осуществления изобретения желательно создание способной тлеть смеси путем добавления в загрязненную пористую матрицу органического топлива и стимулирование/поддержание самоподдерживающегося тлеющего горения способной тлеть смеси в качестве способа окислительного разложения, термического разложения и/или термодесорбции загрязнителя(ей) в/из пористой матрицы, в ходе которого соотношение процессов окислительного разложения, неокислительного разложения и восстановления без разрушения регулируют путем выбора твердого или жидкого топлива с точки зрения его типа и количества, введения теплопоглотителя и/или изменения скорости введения в систему окислителя.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0034] Изложенные отличительные особенности вариантов осуществления изобретения станут более понятны по рассмотрении нижеследующего подробного описания со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

[0035] Фиг. 1 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении смесительного резервуара вариантов осуществления изобретения и примерного смесительного устройства.

[0036] Фиг. 2 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении смесительного резервуара, в котором находится загрязненная пористая матрица.

[0037] Фиг. 3 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении углубления, в котором находится загрязненная пористая матрица, смешанная с некоторым объемом твердого, полутвердого и/или жидкого органического топлива.

[0038] Фиг. 4 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении отвала почвы, в которую внесено и с которой смешано органическое топливо.

[0039] Фиг. 5 представляет собой увеличенное схематичное изображение смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы в соответствии с вариантами осуществления изобретения.

[0040] Фиг. 6 представляет собой схематичное поперечное сечение резервуара для проведения реакции горения с источником окислителя, впуском воздуха и нагревательными элементами.

[0041] Фиг. 7А представляет собой схематичное поперечное сечение углубления, в котором находится способная тлеть смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы, со множеством впусков воздуха и нагревательных элементов.

[0042] Фиг. 7В представляет собой схематичное поперечное сечение отвала почвы, содержащего способную тлеть смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы со множеством впусков воздуха и нагревательных элементов.

[0043] Фиг. 8А представляет собой схематичное поперечное сечение углубления, в котором находится способная тлеть смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы, с источником окислителя, впуском воздуха и альтернативными

нагревательными элементами.

[0044] Фиг. 8В представляет собой схематичное поперечное сечение отвала почвы, включающего способную тлеть смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы, источник окислителя, впуски воздуха и альтернативные нагревательные элементы.

[0045] Фиг. 9 поясняет продвижение фронта горения через способную тлеть смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы вдоль направления потока воздуха.

[0046] Фиг. 10 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении реакционного резервуара, в котором конвейерное или шнековое устройство используют для непрерывной или полунепрерывной подачи дополнительного количества смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы к фронту реакции тлеющего горения.

[0047] Фиг. 11 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении подповерхностного объема органического топлива и загрязненной пористой матрицы.

[0048] Фиг. 12 представляет собой схематичный вид в поперечном сечении методики перемешивания почвы, используемой для смешивания органического топлива и загрязненной пористой матрицы.

[0049] Фиг. 13 представляет собой схематичное поперечное сечение загрязненного объема почвы, содержащего органическое топливо и загрязненную пористую матрицу, в процессе обработки путем тлеющего горения с использованием источника окислителя и нагревательных элементов.

[0050] Фиг. 14 представляет собой блок-схему, поясняющую конкретные стадии, соответствующие вариантам осуществления изобретения.

[0051] На фиг. 15 представлены полученные при помощи термопар профили температуры в ходе испытаний десорбции.

[0052] На фиг. 16 представлены профили выделения газа в ходе испытаний десорбции.

[0053] На фиг. 17 представлены полученные при помощи термопар профили температуры в ходе испытаний разложения.

[0054] На фиг. 18 представлены профили выделения газа в ходе испытаний разложения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0055] Описываемые в настоящем документе варианты осуществления изобретения основаны на принципах самоподдерживающегося тлеющего горения, используемого для восстановления почвы. Этими вариантами осуществления изобретения обеспечиваются преимущества над уже имеющимися способами восстановления почвы в отношении загрязнителей, которые считаются трудноразлагаемыми. А именно, способную тлеть смесь создают путем смешивания органического топлива (например, активированного угля, древесного угля, растительного масла, полимеров, поверхностно-активных веществ,

по отдельности или в сочетании), которые сами по себе могут быть или могут не быть пористыми, с пористой матрицей (например, почвой, песком), содержащей загрязнители (растворенные в грунтовых водах, адсорбированные почвой или присутствующие как отдельная фаза). Загрязненную способную тлеть смесь сжигают посредством самоподдерживающегося тлеющего горения, в ходе которого происходит восстановление благодаря сочетанию процессов разложения (горения и термического разложения) и удаления без разложения (термодесорбция), соотношение которых регулируют путем выбора органического топлива с точки зрения его типа и количества, введения теплопоглотителя и/или изменения скорости введения в систему окислителя.

[0056] Варианты осуществления настоящего изобретения основаны на использовании тлеющего горения для окислительного разложения, термического разложения или удаления растворенных, адсорбированных или образующих отдельную фазу загрязнителей над или под уровнем земли.

[0057] Процесс тлеющего горения приводит к выделению энергии, образованию воды и парообразных выбросов, главным образом, диоксида углерода, монооксида углерода и, в меньшей степени, летучих органических соединений и других соединений в зависимости от состава загрязнителей и твердого(ых) материала(ов).

[0058] В вариантах осуществления настоящего изобретения способная тлеть смесь выполняет роль основы для улавливания подлежащих обработке загрязнителей и среды, облегчающей тлеющее горение. Тлеющее горение поддерживают путем эффективной рециркуляции энергии в системе. Во-первых, органическое топливо в составе способной тлеть смеси, которая может содержать органические загрязнители, сконцентрированные в способной тлеть смеси, сгорает, выделяя энергию, удерживаемую пористой матрицей. Во-вторых, пористая матрица возвращает эту энергию в систему, обеспечивая предварительное нагревание любого другого органического материала, входящего в состав способной тлеть смеси, расположенного дальше от той точки в пространстве, где был инициирован процесс горения. Таким образом, после краткосрочного подвода энергии для инициирования процесса, тлеющее горение является самоподдерживающимся (т.е., в нем расходуется энергия горения органических материалов - загрязнителей и/или органических топлив - при подаче окислителя для поддержания и управления реакцией) и может распространяться по способной тлеть смеси от точки воспламенения. Тление является единственным типом реакции горения, которое может распространяться по смеси органическое топливо/пористая матрица (т.е., пламя не способно распространяться в такой системе). В самоподдерживающемся процессе источник нагревания отключают после инициирования тлеющего горения.

[0059] В самоподдерживающемся процессе тлеющего горения также достигается температура, достаточная для окислительного разложения, термического разложения и/или удаления путем испарения органических загрязнителей, присутствующих в способной тлеть смеси, если выполняются следующие условия: (1) органический материал (загрязнители и/или органическое топливо) содержит достаточно внутренней

энергии для поддержания процесса тлеющего горения (т.е., это горючий материал); (2) органический материал сам является пористой матрицей или смешан с пористой матрицей для обеспечения возможности тления; (3) имеется источник тепла для инициирования процесса; и (4) инициирует и поддерживает процесс, по меньшей мере, один окислитель (например, кислород, воздух).

[0060] Степенью окислительного разложения, термического разложения и испарения управляют путем выбора твердого или жидкого топлива с точки зрения его типа и количества, введения теплопоглотителя и/или изменения скорости введения в систему окислителя.

[0061] Способ обработки с использованием самоподдерживающегося тлеющего горения применим к твердым или жидким органическим материалам и может быть осуществлен в искусственной или естественной пористой среде или гранулированных твердых матрицах.

[0062] Определения. В контексте настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения следующие термины имеют указанное ниже значение, если контекстом не обусловлено иное.

[0063] Термин «пористая матрица» означает искусственный или естественный твердый материал, имеющий поры (открытые пространства), при этом, твердый материал может представлять собой единый элемент, имеющий поры, или набор гранулированных твердых элементов с порами между ними. Примерами материалов, применимых в качестве пористых матриц вариантов осуществления настоящего изобретения, являются песок, гравий, стеклянные бусины, древесная щепа, цеолит, активированный уголь, древесный уголь, почва, дробленый камень, керамические осколки или бусины и их сочетания. Пористая матрица может быть органической и, следовательно, горючей или неорганической и негорючей.

[0064] Термин «загрязненная пористая матрица» означает пористую матрицу, которая содержит загрязняющий материал, подлежащий разложению с образованием одного или нескольких газообразных продуктов распада или термодесорбции посредством процесса тлеющего горения. После тлеющего горения газообразные продукты распада и/или испарившийся загрязнитель улавливают для дальнейшей обработки. В некоторых вариантах осуществления изобретения загрязнитель может представлять собой пористую матрицу или способный тлеть материал или и то, и другое.

[0065] Термин «тлеющее горение» означает явление или процесс сгорания без пламени; быстрое окисление, сопровождающееся выделением тепла и света, но без пламени. При тлеющем горении горение происходит на поверхности топлива (т.е., не в газовой фазе над топливом, как в случае пламени). В примерах, рассматриваемых в настоящем документе, топливо обеспечивается органическим материалом.

[0066] Термин «органическое топливо» означает либо жидкость, либо твердое тело, содержащее горючие соединения углерода. В некоторых вариантах осуществления изобретения органическое топливо может представлять собой или включать горючие

соединения, которые могут быть использованы в качестве источника топлива для тлеющего горения с целью разложения или испарения загрязнителя. В некоторых вариантах осуществления изобретения сам загрязнитель может являться источником топлива для тлеющего горения. В некоторых вариантах осуществления изобретения органическое топливо также может являться пористой матрицей.

[0067] Термин «соединение углерода» в контексте настоящего изобретения означает любое углеродсодержащее соединение, в том числе, углеводороды, активированный уголь и древесный уголь.

[0068] Термин «самоподдерживающийся» означает условия реакции, при которых тлеющее горение распространяется по органическому материалу без подвода энергии извне; то есть, когда уже тлеющий органический материал выделяет достаточно тепла для увеличения температуры материала, примыкающего к точке горения. Условия могут быть самоподдерживающимися, даже если в начале требуется подвод тепла для инициирования тлеющего горения.

[0069] Термин «способная тлеть смесь» означает любую смесь пористой матрицы, органического топлива или скопление или конгломерат материала пористой матрицы, который поддерживает тлеющее горение.

[0070] Термин «воспламенение» означает процесс инициирования тлеющего горения.

[0071] Термин «нагревание путем теплопроводности» означает передачу термической энергии при непосредственном физическом контакте.

[0072] Термин «конвективное нагревание» означает передачу термической энергии при движении текучих сред.

[0073] Термин «нагревание излучением» означает передачу термической энергии электромагнитным излучением.

[0074] Термин «продукт распада» означает продукт, образовавшийся в результате реакции загрязнителя с кислородом («продукт окислительного распада», а именно, CO_2), или продукт, образовавшийся в результате распада загрязнителя на газообразные соединения в ходе процессов, не включающих окисление («продукт неокислительного распада»).

[0075] Термин «окислительное разложение» применительно к загрязнителю означает реакцию загрязнителя с кислородом (т.е., горение), приводящее к распаду загрязнителя на продукты распада.

[0076] Термин «термическое разложение» применительно к загрязнителю означает распад загрязнителя на продукты распада вследствие неокислительных процессов. Термины «термическое разложение» и «неокислительное разложение» применительно к загрязнителю являются синонимами.

[0077] Термин «термодесорбция» применительно к загрязнителю означает испарение загрязнителя, включающее только фазовое превращение, а не химическую реакцию. В частности, если загрязнитель испаряется, он не подвергается ни

окислительному, ни неокислительному разложению.

[0078] Термин «органический загрязнитель» означает соединения углерода, которые могут быть разрушены до продуктов распада путем окислительного разложения, неокислительного разложения или некоторого их сочетания.

[0079] «Пористая матрица» может представлять собой «органическое топливо».

[0080] «Размещение способной тлеть смеси» может быть осуществлено на месте неавтоматизированными способами, включающими использование канавокопателя или экскаватора, гидравлического бурения, гидроразрыва, прокладки канав, перемешивания почвы и других способов.

[0081] В качестве источника топлива для тлеющего горения в раскрываемых способах могут быть использованы многие органические топлива. Примерами органических топлив, при использовании которых способы особенно эффективны, являются углеводородные смеси, такие как уголь, активированный уголь во всех формах, измельченные покрышки, древесина, древесный уголь и растительные масла.

[0082] В соответствии с вариантами осуществления изобретения, следующие материалы пористой матрицы оказались пригодными для создания способных тлеть смесей с органическими топливами: ил, песок, гравий, керамические бусины, пористые металлы, пористая керамика, уголь, древесный уголь, активированный уголь и стеклянные бусины. Эти материалы при выборе надлежащего размера характеризуются высоким отношением площади поверхности к объему, поэтому достаточное количество тепла, выделяющегося в процессе горения, передается материалу матрицы и удерживается в нем, с тем чтобы хранящееся в материале матрицы тепло было доступно для последующего горения органического топлива. Материал матрицы также характеризуется достаточным поровым пространством для приема органического смешанного с ним топлива и параметрами поверхности формы и сортировки, благоприятными для прохождения потока воздуха через поровое пространство.

[0083] Для воспламенения тлеющего горения требуется и источник тепла для инициирования горения, и источник окислителя для инициирования и поддержания горения.

[0084] На фиг. 1 показан смесительный резервуар (11), соответствующий некоторым вариантам осуществления изобретения, в который помещено органическое топливо и загрязненная пористая матрица. Смесительное устройство (12) предназначено для создания способной тлеть смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы (13). В некоторых вариантах осуществления изобретения смешивание может быть выполнено в реакционном резервуаре или пруду, где иницируют тлеющее горение. В конкретном, представленном на фиг. 1 варианте осуществления изобретения показана спиральная мешалка (12), однако, может быть использована любая форма, в том числе винтообразная и лопастная мешалка.

[0085] Смесительный резервуар (11) может представлять собой цилиндрическую колонну или прямоугольный бак промышленного изготовления (например, резервуар с

двойными стенками из нержавеющей стали) или яму, горизонтальную выработку, специализированный отвал или огороженное пространство куда помещена пористая матрица и смешана с органическим топливом в качестве подготовки к проведению процесса тлеющего горения.

[0086] Загрязненная пористая матрица может по своей природе содержать горючий органический материал в количестве, достаточном для поддержания тлеющего горения, или, в качестве альтернативы, может быть добавлено органическое топливо для поддержания тлеющего горения.

[0087] Размещение загрязненной пористой матрицы может быть выполнено вручную при помощи канавокопателя или экскаватора, или автоматически при помощи шнекового или ленточного конвейера. Размещение жидкости может быть выполнено путем наливания, подачи насосом, конвейером или самотеком (например, откачиванием через сифон).

[0088] В описываемых способах в качестве топлива для тлеющего горения могут быть использованы разнообразные органические топлива. Примерами органических материалов, при использовании которых способы особенно эффективны, являются такие смеси углеводородов, как уголь, каменноугольная смола, креозот, древесный уголь, смола, измельченные покрышки, сельскохозяйственные отходы, углеводороды нефти и избыточный ил. Описываемые способы особенно хорошо сочетаются с такими твердыми или жидкими органическими материалами, как растительное масло, древесная щепа и гранулированный активированный уголь (GAC).

[0089] На фиг. 2 показан другой вариант осуществления изобретения, в котором в смесительном или реакционном резервуаре (21) имеется загрязненная пористая матрица (22), в которую добавляют органическое топливо (23) с целью создания способной тлеть смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы. В тех конкретных вариантах осуществления изобретения, в которых сжигают жидкое или полужидкое органическое топливо, способная тлеть смесь образуется по мере того, как органическое топливо просачивается между частицами матрицы. Перемешивание может быть стимулировано смесительным устройством, как описано в настоящем документе. Также возможно добавление в пористую матрицу в смесительном или реакционном резервуаре твердого органического топлива и последующее создание смеси при помощи смесительного устройства.

[0090] Смесительное устройство может представлять собой механическую мешалку (12), такую как шнековое, винтовое или иное вращающееся устройство. Смешивание также может быть достигнуто посредством вибрации или вращения (опрокидывания) всего резервуара. Смешивание также может быть достигнуто пассивно путем добавления жидкости в пористую матрицу в резервуаре и обеспечения возможности распространения естественным образом под действием силы тяжести или капиллярного эффекта или путем закачивания под давлением в нижнюю часть резервуара, наполняя поровое пространство матрицы по мере продвижения к верхней части резервуара.

Органическое топливо может быть введено в пористую матрицу в форме потока текучих сред по трубе, спускному желобу другому выпускному устройству.

[0091] Процесс смешивания может происходить в том же резервуаре, используемом для проведения процесса тлеющего горения, в непрерывном, периодическом или полунепрерывном режиме или может быть полностью осуществлен в отдельном специальном смесительном резервуаре или в отсутствие резервуара (т.е., в отвале).

[0092] Введение загрязненной пористой матрицы (23) может быть осуществлено вручную при помощи канавокопателя или экскаватора или автоматически при помощи шнекового или ленточного конвейера.

[0093] Конвейерная система может представлять собой шнековый или ленточный конвейер, идущий от смесительного резервуара к реакционному резервуару и от реакционного резервуара к отвалу матрицы. Конвейер для смешивания может представлять собой шнековое или иное механическое конвейерное устройство или разгрузочное устройство, обеспечивающее самотечное прохождение обработанного материала через реакционный резервуар.

[0094] Варианты осуществления изобретения включают наполнение органическим топливом и загрязненной пористой матрицей резервуара над уровнем земли. Однако, также возможно заполнение углубления ниже поверхности земли. На фиг. 3 показан вариант осуществления изобретения, в котором использовано углубление (31). В углублении имеется некоторый объем твердого, полутвердого или жидкого органического топлива (32), агломерированного с загрязненной пористой матрицей (33) и перемешанного при помощи смесительного устройства (34) с образованием смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы. Одним из примеров такого углубления (31) может быть облицованная или необлицованная яма, переоборудованный бассейн или природное углубление (32). Следует понимать, что порядок добавления загрязненной пористой матрицы и органического топлива не имеет существенного значения. Возможны варианты осуществления изобретения, в которых углубление сначала заполняют загрязненной пористой матрицей, после чего добавляют органическое топливо, или в которых углубление сначала заполняют органическим топливом, после чего добавляют загрязненную пористую матрицу. В любом случае, смесь формируют в лежащем ниже уровня земли пространстве надлежащего размера, позволяющего проводить тлеющее горение и обработку загрязненной пористой матрицы.

[0095] Возможны другие варианты осуществления изобретения, в которых над уровнем земли создают отвал или насыпь матрицы. На фиг. 4 показан один из таких вариантов осуществления изобретения, в котором отвал (42) пористой матрицы лежит на поверхности земли или искусственной конструкции (41), и в него вносят органическое топливо. Смесительное устройство (44) может быть использовано для организации циркуляции органического топлива (43) и создания смеси. Отвал матрицы может быть либо свободно стоящим, либо может опираться на дополнительные конструкции.

Например, отвал может быть обнесен стенками.

[0096] Одним из примеров отвала (42) пористой матрицы может служить отвал материала, выкопанного из-под поверхности земли. Органическое топливо может быть введено или смешано с пористой матрицей в отвале путем наливания органического топлива на поверхность отвала матрицы посредством находящегося под давлением или самотечного трубопровода, спускового желоба или другого выпускного устройства и обеспечения возможности проникновения в отвал пористой матрицы под действием силы тяжести или давления, запахивания в отвал пористой матрицы при помощи почвенных фрез или культиваторов, смешивания при помощи канавокопателя, экскаватора или грунтосмесительных/буровых установок.

[0097] На фиг. 5 показана смесь органического топлива и загрязненной пористой матрицы, включающая твердые частицы (51), сплошные или дискретные глыбы, куски, шарики или ганглии органического топлива (52) в поровом пространстве (54) пористой матрицы. Встраивание горючего материала в пористую матрицу позволяет энергии, высвободившейся в ходе экзотермической реакции горения, оставаться в системе, поэтому реакция становится самоподдерживающейся, облегчая разложение и/или удаление загрязнителей.

[0098] Возможны другие варианты осуществления изобретения, в которых органическое топливо (52) является частью твердой частицы (51) и может не вводиться в поровое пространство (54) пористой матрицы.

[0099] Хотя принцип рециркуляции тепла прост для понимания, его практическое применение требует учета множества переменных, влияющих на эффективность, управление интенсивностью горения (т.е., поддержание тления) и управление требуемой температурой обработки. Конкретными параметрами пористой матрицы, которые может оказаться желательным оптимизировать, являются размер частиц пористой матрицы, размер пор и проницаемость. Конкретными параметрами органического материала, которые может оказаться желательным оптимизировать, являются состояние, химический состав, концентрация, вязкость, плотность, летучесть и смачиваемость. Конкретными параметрами системы горения, которые может оказаться желательным оптимизировать, являются интенсивность предварительного нагревания, длительность предварительного нагревания, начальный расход окислителя, поддерживаемый расход окислителя, давление воздуха и содержание окислителя.

[0100] Для воспламенения тлеющего горения требуется и источник тепла для инициирования горения, и источник окислителя для инициирования и поддержания горения. На фиг. 6 показан реакционный резервуар (61) для реакции горения, в котором имеется способная тлеть смесь (62) органического топлива и загрязненной пористой матрицы. Окислитель подают в реакционный резервуар из источника (63) окислителя через впуск (64) воздуха. Впуск (64) воздуха может включать единственное отверстие в реакционном резервуаре или патрубок со множеством отверстий, размещенный в реакционном резервуаре. На фигуре показано два разных источника нагревания, которые

могут быть использованы отдельно или в сочетании. Например, источник (65) нагревания может быть расположен на линии подаваемого окислителя с целью конвективного нагревания смеси. Источники конвективного нагревания также могут находиться внутри реакционного резервуара или во внутреннем пространстве реакционного резервуара. Кроме этого, внутренний источник (66) тепла может быть расположен внутри реакционного резервуара с целью нагревания путем теплопроводности или нагревания излучением для воспламенения и поддержания тления. Как показано на фиг. 6, внутренний источник нагревания путем теплопроводности или нагревания излучением может находиться в нижней части реакционного резервуара, чтобы фронт горения распространялся «снизу вверх». Однако, в качестве альтернативы, источник нагревания может быть размещен в верхней части реакционного резервуара, чтобы фронт горения распространялся «сверху вниз». Дополнительные источники нагревания путем теплопроводности могут быть размещены во внутреннем пространстве и/или вдоль стенок реакционного резервуара для инициирования горения на разных уровнях смеси. Пары, в том числе испарившиеся загрязнители, газообразные продукты реакции горения и газообразные продукты термического разложения могут быть собраны на выходе из реакционного резервуара (61) с помощью системы (67) сбора паров и по распределительной системе (68) направлены на использование или последующую обработку.

[0101] Источник окислителя может представлять собой воздушный компрессор, вентилятор или пассивный источник, соединенный с реакционным резервуаром трубопроводом или системой труб с регулируемым или нерегулируемым давлением или потоком. Впуск воздуха может представлять собой несколько или одну секцию перфорированной трубы, отверстие или открытую полость (приточную камеру) для распределения окислителя заданным образом по поверхности смеси. Нагревательный элемент может представлять собой электрический нагреватель в виде кабеля, патронный электрический нагреватель, нагревательную систему с электромагнитной активацией или излучающий трубчатый нагреватель, внутрь которого подают и сжигают пропан или другой внешний источник топлива.

[0102] Впуски воздуха могут представлять собой перфорированные пластины, экраны, перфорированные стержни из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала, скважины из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала с фильтром с проволоочной обмоткой или щелевым фильтром, установленные в резервуаре. Нагревательные элементы могут представлять собой электрические резистивные нагреватели или излучающие нагреватели, установленные или размещенные внутри или вблизи впусков воздуха, установленные внутри или вблизи смеси, окружающей впуски, или один элемент, который нагревает воздух, проходящий через впуски в смесь.

[0103] В конкретных вариантах осуществления изобретения окислитель представляет собой кислород, подаваемый как компонент атмосферного воздуха. Реакция

поддается управлению настолько, что прекращение подачи кислорода на фронт реакции прекращает реакцию. Увеличение или уменьшения расхода кислорода на фронте реакции также увеличивает или уменьшает скорость горения и, следовательно, скорость распространения фронта реакции и температуру реакции.

[0104] Следует понимать, что способами, известными специалистам в данной области, может осуществляться контроль горения с целью определения количества кислорода, воздуха или другого окислителя, необходимого для поддержания тлеющего горения и управления процессом восстановления. Температуры горения обычно контролируют при помощи термпар, размещаемых в объеме материала, подлежащего сжиганию.

[0105] Продукты горения, продукты термического разложения, испарившийся загрязнитель и другие парообразные соединения, образовавшиеся в процессе, собирают на выходе реакционного резервуара или у поверхности смеси органического материала и пористой матрицы.

[0106] Как показано на фиг. 7А и 7В, в вариантах осуществления настоящего изобретения могут быть использованы накопители со множеством впусков воздуха и нагревательных элементов. На фиг. 7А представлен вариант осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой углубление, содержащее способную тлеть смесь (711) органического топлива и загрязненной пористой матрицы. Окислитель может быть подан в углубление из источника (712) окислителя, соединенного со впусками (713) воздуха. Впуски воздуха могут представлять собой скважины, пробуренные в достаточно твердой смеси. В качестве альтернативы, выпуск воздуха может представлять собой перфорированный полый ствол, вставленный либо в твердую, либо в относительно жидкую смесь. Впуски воздуха могут быть размещены в соответствии с общими размерами углубления так, чтобы окислитель поступал в достаточном количестве и с достаточным расходом во все углубление, облегчая тлеющее горение в углублении. Точно так же, один или множество конвективных нагревательных элементов (714) может быть размещено на линии подачи воздуха для инициирования тлеющего горения в нескольких точках внутри углубления. Дополнительно или в качестве альтернативы, множество нагревательных элементов (715) для нагревания путем теплопроводности, конвективного нагревания или нагревания излучением может быть размещено в скважинах или стволах, или в засыпаемых материалах так, чтобы они были внутри углубления для отходов. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения могут быть собраны у поверхности углубления, содержащего способную тлеть смесь (711) органического материала и загрязненной пористой матрицы, с помощью системы (716) сбора паров и по распределительной системе (717) направлены на использование или последующую обработку.

[0107] На фиг. 7В показан вариант осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой отвал (721) загрязненной пористой матрицы. Как описано выше, может быть использовано множество впусков воздуха и нагревательных элементов.

Например, окислитель может быть подан в отвал из источника (722) окислителя, соединенного со впусками (723) воздуха. Впуски воздуха могут представлять собой скважины, пробуренные в достаточно твердой смеси или перфорированные полые стволы, вставленные либо в твердую, либо в относительно жидкую смесь. Впуски воздуха могут быть размещены в соответствии с общими размерами отвала так, чтобы окислитель поступал в достаточном количестве и с достаточным расходом, облегчая тлеющее горение во всем отвале или части отвала, предназначенной для обработки. Точно так же, один или множество конвективных нагревательных элементов (724) может быть размещено на линии подачи воздуха для инициирования тлеющего горения в нескольких точках внутри отвала матрицы. Дополнительно или в качестве альтернативы, множество нагревательных элементов (725) для нагревания путем теплопроводности, конвективного нагревания или нагревания излучением может быть размещено в скважинах или стволах, или в засыпаемых материалах так, чтобы они были внутри отвала матрицы. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения могут быть собраны у поверхности отвала матрицы, содержащего способную тлеть смесь (721) органического топлива и загрязненной пористой матрицы, с помощью системы (726) сбора паров и по распределительной системе (727) направлены на использование или последующую обработку.

[0108] На фиг. 8 показаны дополнительные варианты осуществления накопителей со впусками воздуха и нагревательными элементами. На фиг. 8А показано углубление, содержащее способную тлеть смесь (811) органического топлива и загрязненной пористой матрицы. Окислитель подают в углубление из источника (812) окислителя через впуск(и) (813) воздуха внутри или под углублением. Впуски воздуха могут включать множество точек входа в углубление или, как показано на чертеже, представлять собой конструкцию в виде патрубка, размещенного в нижней части углубления. Нагревательный(е) элемент(ы) (814) может быть размещен на линии подачи воздуха или внутри или под углублением. Как описано выше, конкретное положение нагревательного(ых) элемента(ов) и впусков воздуха может быть оптимизировано с целью облегчения тлеющего горения в данной смеси. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения могут быть собраны у поверхности углубления, содержащего способную тлеть смесь (811) органического топлива и загрязненной пористой матрицы, с помощью системы (816) сбора паров и по распределительной системе (817) направлены на использование или последующую обработку.

[0109] Фиг. 8В соответствует варианту осуществления изобретения, в котором накопитель представляет собой отвал смеси органического топлива и загрязненной пористой матрицы. На фиг. 8В показан отвал, содержащий способную тлеть смесь (821) органического топлива и загрязненной пористой матрицы. Окислитель подают в отвал из источника (822) окислителя через впуск (823) воздуха внутри или под отвалом. Как описано выше для вариантов осуществления с углублением, возможно несколько конфигураций впусков воздуха, в том числе, множество впускных отверстий и

единственная конструкция в виде патрубка. Нагревательный(е) элемент(ы) (824) может быть размещен на линии подачи воздуха для обеспечения конвективного нагрева. Дополнительно или в качестве альтернативы, нагревательные элементы (825) для нагрева путем теплопроводности, конвективного нагрева или нагрева излучением также могут быть размещены во множестве точек внутри отвала. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения могут быть собраны у поверхности отвала матрицы, содержащего способную тлеть смесь (821) органического топлива и загрязненной пористой матрицы, с помощью системы (826) сбора паров и по распределительной системе (827) направлены на использование или последующую обработку.

[0110] Впуски воздуха могут представлять собой перфорированные проталкиваемые стержни из углеродистой стали, нержавеющей стали или других материалов, скважины из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала с фильтром с проволоочной обмоткой или щелевым фильтром, установленные горизонтально в отвале матрицы или углублении. Впуски воздуха также могут представлять собой перфорацию в специализированной конструкции, на которую опирается смесь. Нагревательные элементы могут представлять собой электрические резистивные нагреватели или излучающие нагреватели, установленные или размещенные внутри или вблизи впусков воздуха, установленные в отвале матрицы, окружающей впуски воздуха, или один находящийся над уровнем земли элемент, который нагревает воздух, проходящий через впуски в отвал матрицы.

[0111] Вариантами осуществления настоящего изобретения также может предусматриваться, что фронт горения распространяется через реакционный резервуар, углубление или отвал матрицы. Фронт горения можно направлять посредством пространственного манипулирования нагреванием и потоком воздуха так, чтобы он перемещался вверх, вниз или в сторону в любом направлении.

[0112] На фиг. 9 показано продвижение (91) фронта (92) горения через способную тлеть смесь (93) органического топлива и загрязненной пористой матрицы. В этих вариантах осуществления изобретения распространение фронта горения происходит вдоль направления потока (94) воздуха. По мере продвижения фронта горения по загрязненной пористой матрице, органическое топливо на фронте горения сгорает, а органическое топливо перед фронтом горения нагревается. В данном конкретном варианте осуществления изобретения сгорание органического топлива происходит, по существу, полностью, после чего остается область восстановленной пористой матрицы (95), в которой в результате тлеющего горения произошло сокращение объема за счет органического топлива. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения отводят в систему (96) сбора у выпуска резервуара или у поверхности углубления или отвала и по распределительной системе (97) направляют на использование или последующую обработку.

[0113] В дополнительных вариантах осуществления изобретения может быть

организовано перемещение органического топлива/загрязненной пористой матрицы относительно фронта горения. На фиг. 10 показан реакционный резервуар (101) соответствующий одному из таких вариантов осуществления изобретения, в котором первое конвейерное или шнековое устройство (102) используют для непрерывной или полунепрерывной подачи способной тлеть смеси (103) органического топлива и загрязненной пористой матрицы к псевдо-стационарному фронту (104) реакции тлеющего горения. Подачу способной тлеть смеси осуществляют постоянно при помощи конвейерной системы (102), предназначенной для транспортировки предварительно смешанной способной тлеть смеси (103) органического топлива и загрязненной пористой матрицы в реакционный резервуар. Фронт реакции тлеющего горения поддерживают, добавляя окислитель (105). Смесительное или конвейерное устройство (106) может быть использовано для продвижения смеси через реакционный резервуар. Хотя показано винтообразное смесительное устройство, могут быть использованы устройства альтернативной формы (например, спиральные, лопастные) или сила тяжести. Смесительное устройство также может служить для обеспечения циркуляции окислителя через способную тлеть смесь. На фронте горения в результате тлеющего горения органическое топливо в смеси, по существу, расходуется. Образующуюся в результате обедненную органическим топливом пористую матрицу (107) отводят из реакционного резервуара в непрерывном или полунепрерывном режиме и транспортируют при помощи второй конвейерной системы (108) как пористую матрицу (109). Пары, испарившиеся загрязнители и газообразные продукты реакции горения и термического разложения отводят в систему (110) сбора у выпуска резервуара или у поверхности углубления или отвала и по распределительной системе (111) направляют на использование или последующую обработку.

[0114] На фиг. 11 показано, что органическое топливо может быть смешано с подповерхностным объемом загрязненной пористой матрицы в вадозной зоне (21), ниже уровня (22) грунтовых вод или на всем пространстве от поверхности и ниже уровня (22) грунтовых вод.

[0115] На фиг. 12 показано использование методики перемешивания почвы (54), гидравлического бурения (55) или нагнетания (56) для смешивания органического топлива с подповерхностным объемом загрязненной пористой матрицы (53).

[0116] На фиг. 13 показано применение тлеющего горения для обработки подповерхностного объема загрязненной почвы, смешанной с органическим топливом. Окислитель подают в подповерхностную способную тлеть смесь из источника (91) окислителя через точки нагнетания, которые могут быть размещены вертикально или горизонтально (92) в подповерхностном объеме загрязненной почвы. Точки нагнетания воздуха могут включать единственное отверстие в почве или множество отверстий, размещенных в почве. Различные источники нагревания (например, путем теплопроводности, конвективного нагревания, нагревания излучением) могут быть использованы отдельно или в сочетании для воспламенения тлеющего горения. Например,

источник (93) нагревания может быть размещен на линии подачи воздуха для нагревания надлежащей части смеси. Источники нагревания также могут быть размещены в объеме почвы, содержащей загрязнители (96). Кроме этого, внутренний источник тепла может быть помещен во впуск (97) воздуха. Нагревательный элемент может представлять собой электрический нагреватель в виде кабеля, патронный электрический нагреватель, нагревательную систему с электромагнитной активацией или излучающий трубчатый нагреватель, внутрь которого подают и сжигают пропан или другой внешний источник топлива. Пары, испарившиеся загрязнители и продукты реакции горения могут быть собраны при помощи системы сбора паров, обеспечивающей сбор паров под поверхностью земли (94) или над поверхностью земли (98) и направлены на обработку (95) или выпущены в атмосферу.

[0117] На фиг. 14 суммированы общие отличительные особенности нескольких вариантов осуществления изобретения. А именно, выбирают (141) тип и количество органического топлива, смешивают (142) органическое топливо с загрязненной пористой матрицей, нагнетают (143) в смесь окислитель, иницируют и поддерживают (144) самоподдерживающееся тлеющее горение, выбирают (145) режим добавление окислителя для управления скоростью горения органического топлива с целью окислительного разложения, термического разложения и/или удаления загрязнителей из пористой матрицы, при этом, относительным вкладом каждого процесса управляют посредством выбора типа и количества органического топлива и скорости добавление окислителя.

[0118] Впуски воздуха могут представлять собой перфорированные пластины, экраны, перфорированные стержни из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала, скважины из углеродистой стали, нержавеющей стали или другого материала с фильтром с проволоочной обмоткой или щелевым фильтром, установленные в резервуаре. Нагревательные элементы могут представлять собой электрические резистивные нагреватели или излучающие нагреватели, установленные или размещенные внутри или вблизи впусков воздуха, установленные внутри или вблизи смеси, окружающей впуски, или один элемент, который нагревает воздух, проходящий через впуски в смесь.

[0119] В конкретных вариантах осуществления изобретения окислитель подают в форме компонента атмосферного воздуха. Реакция поддается управлению настолько, что прекращение подачи кислорода на фронт реакции прекращает реакцию. Увеличение или уменьшения расхода кислорода на фронте реакции также увеличивает или уменьшает скорость горения и, следовательно, скорость распространения фронта реакции и температуру реакции. Кроме этого, подача воздуха может быть обогащена дополнительным количеством кислорода с целью увеличения содержания кислорода в подаваемом воздухе.

[0120] Следует понимать, что способами, известными специалистам в данной области, может осуществляться контроль горения с целью определения количества кислорода, воздуха или другого окислителя, необходимого для управления тлеющим

горением. Температуру горения обычно контролируют при помощи термопар, размещаемых в объеме материала, подлежащего сжиганию.

[0121] Продукты горения, испарившиеся загрязнители и другие соединения, образовавшиеся в процессе, могут быть собраны для последующей обработки.

[0122] Точки впуска воздуха могут быть расположены в соответствии с общими размерами объема содержащей загрязнители почвы так, чтобы окислитель поступал в достаточном количестве и с достаточным расходом по всему объему содержащей загрязнители почвы, облегчая тлеющее горение во всем объеме содержащей загрязнители почвы.

ПРИМЕР

1. Подготовка материала

[0123] 15 л маточного раствора смеси PFAS приготовили в полипропиленовой бутылки объемом 20 л (Life Technologies) путем добавления 0,4445 г PFOA (CAS # 335-67-1, степень чистоты=95%, ThermoFisher Scientific), 0,0117 г PFOS, 0,0291 г PFHxS (CAS # 3871-99-6, степень чистоты=98%, Sigma-Aldrich), 0,0525 г PFHpA (CAS # 375-85-9, степень чистоты=99%, Sigma-Aldrich), 0,0362 г PFBS (CAS # 375-73-5, степень чистоты=97%, Sigma-Aldrich) и 0,0202 г 58. Бутыль регулярно встряхивали на протяжении 48 ч для растворения PFAS.

[0124] Затем в бутылку добавили сухой, просеянный поверхностный слой почвы (Fisher's Landscaping, London, Ontario) и регулярно перемешивали на протяжении 96 ч. После того, как содержащиеся в растворе PFAS были адсорбированы почвой, систему силиконовых труб (Part # 96410-25, Masterflex) и перистальтический насос (Model 520S, Watson Marlow) использовали для подачи содержимого бутылки в лабораторную систему вакуумной фильтрации. Загрязненный поверхностный слой почвы оставался в вакуумной системе до полного удаления свободной воды. После дренирования загрязненный PFAS поверхностный слой почвы хранили в полипропиленовом контейнере.

[0125] Для имитации полевой почвы с регулируемым гранулометрическим составом ($\sigma=1,16$, плохо отсортированная почва) и органической фракцией (1%) загрязненную почву (28% сух. вес.) смешали со средним (47%) и крупным (25%) песком.

[0126] Заданные количества GAC (CAS # 7440-44-0, McMaster Carr) и имитированной полевой почвы поместили в чашу из нержавеющей стали и подвергли механическому перемешиванию (Model KSM7581CA0, KitchenAid) до однородного состояния. После приготовления смешанную пористую среду аккуратно поместили в колонну для экспериментов по тлеющему горению небольшими слоями и осторожно утрамбовали для повышения гомогенности.

[0127] Загрязненную смешанную пористую среду загружали до известной высоты (от 21 до 28 см) в реактор из нержавеющей стали внутренним диаметром 16 см. При помощи термопар (Thermocouples, TCs) (KQIN-18U-6, Omega Ltd.), размещенных с интервалом 3,5 см, измеряли температуру на центральной линии колонны. Чистый крупный песок (12ST, средний диаметр зерна=0,88 мм, Bell & Mackenzie Co.) загружали

поверх смешанной пористой среды (≈ 12 см), колонну изолировали минеральной ватой (McMaster-Carr) толщиной 5 см для сведения к минимуму потерь тепла.

[0128] Проводили непрерывный анализ выделений из колонны для определения объемных долей кислорода, монооксида углерода и диоксида углерода при помощи газоанализатора (Multi-gas analyzer MGA-3000 Series, ADC). Показания ТС и параметры выделяемых газов регистрировали с интервалом две секунды при помощи устройства регистрации данных (Multifunction Switch/Measure Unit 34980A, Agilent Technologies), соединенного с компьютером. Три серии выделений получили одновременно для изучения кумулятивных (интегрированных) образцов целевых и нецелевых PFAS и фтороводорода (HF).

2. Тлеющее горение

[0129] Для обработки загрязненной почвы с использованием тлеющего горения следовали хорошо отлаженной методике (Pironi et al., 2011; Switzer et al., 2009; Yermán et al., 2015). Нагреватель у основания реактора был включен до тех пор, пока первая ТС (TC1) над нагревателем не регистрировала температуру 260°C , и в этот момент времени заданный поток воздуха подавали через диффузор воздуха у основания с использованием регулятора массового расхода (FMA5541, Omega Ltd.). В результате этого начиналась реакция тлеющего горения, которая затем распространялась вверх. Когда фронт реакции достигал ТС2, нагреватель отключали. Однако, подачу воздуха продолжали на протяжении всего эксперимента, так что самоподдерживающаяся реакция тлеющего горения распространялась вверх до тех пор, пока не оставалось топлива (т.е., GAC), и реактор охлаждался до комнатной температуры. Среднюю скорость тления и среднюю максимальную температуру для каждого эксперимента рассчитывали с использованием стандартных методик (Pironi et al., 2011).

3. Анализ

3.1. Сбор/анализ образцов

[0130] После каждого эксперимента с использованием PFAS проводили тщательное вакуумирование реактора с целью получения репрезентативных образцов «после обработки». Сначала удаляли верхний слой чистого песка и отбирали образцы чистого песка. Затем из центра зоны обработки отбирали 250 мл образца. Тройные образцы до и после обработки подвергали анализу и усредняли для каждого эксперимента. Анализ целевых PFAS проводили в соответствии с EPA 8327 (Агентство охраны окружающей среды США) с использованием жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (liquid chromatography+mass spectrometry, LC-MS/MS).

[0131] Систему сбора фтороводорода (HF) использовали для измерения степени минерализации PFAS. В серии из четырех импинджеров (Part # 7544-35, Ace Glass Inc.) первый и четвертый использовали в качестве ловушек, а второй и третий содержали 15 мл 0,1N серной кислоты (H_2SO_4) (модифицированный метод 26 EPA).

4. Результаты

[0132] Использовали два варианта концентрации GAC: 15 г на кг почвы (испытание

десорбции) и 50 г на кг почвы (испытание разложения). В обоих испытаниях расход воздуха был равен 5,0 см/с. Для испытания десорбции на фиг. 15 представлены полученные при помощи термопар профили температуры, а на фиг. 16 представлены профили выделения газа. На фиг. 17 и 18 показаны соответствующие результаты для испытаний разложения. В каждом испытании горения однозначно продемонстрировано наличие самоподдерживающегося тления, то есть, температура в каждой точке в экспериментальном устройстве неуклонно увеличивалась и превосходила температуру на предшествующем интервале регистрации после отключения нагревательного элемента. Однако, средние максимальные температуры значительно различались. В испытании десорбции достигнута средняя максимальная температура $642\pm 32^{\circ}\text{C}$, тогда как в испытании разложения достигнута средняя максимальная температура $1143\pm 57^{\circ}\text{C}$. Можно ожидать, что при температуре менее 700°C PFAS будут десорбироваться, а не подвергаться минерализации до HF, однако, выше этого порога начнется минерализация и разложение PFAS.

[0133] До начала обработки концентрация PFAS в загрязненной почве лежала в диапазоне 3-5 мг/кг. После обработки тлеющим горением концентрация PFAS в почве из колонны была ниже обнаружимого предела в обоих экспериментах, что соответствует 100% удалению всех шести исследованных PFAS. Однако, на основании количества выделившегося и уловленного HF, степень минерализации была равна нулю (HF не обнаружено) в испытании десорбции и 16% в испытании разложения. Эти результаты определенно указывают на то, что изменение концентрации топлива (в данном случае, GAC) влияет на среднюю максимальную температуру, которая определяет переход процесса удаления PFAS из почвы с десорбции на разложение.

[0134] Описанные выше варианты осуществления изобретения являются лишь примерами; специалистам в данной области станет очевидно множество возможных изменений и модификаций. Предполагается, что все такие изменения и модификации входят в объем настоящего изобретения, определенный в прилагаемой формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ восстановления загрязненного пористого материала матрицы, при этом, способ включает стадии, на которых:

выбирают тип и количество органического топлива;

создают способную тлеть смесь органического топлива и загрязненного пористого материала матрицы;

инициируют самоподдерживающееся тлеющее горение способной тлеть смеси;

регулируют скорость подачи в способную тлеть смесь окислителя так, чтобы испарялась, по меньшей мере, уловимая часть загрязнителя; и

улавливают испарившийся загрязнитель.

2. Способ восстановления загрязненного пористого материала матрицы, включающий стадии, на которых:

выбирают тип и количество органического топлива;

создают способную тлеть смесь органического топлива и загрязненного пористого материала матрицы;

инициируют самоподдерживающееся тлеющее горение способной тлеть смеси;

регулируют скорость подачи в способную тлеть смесь окислителя так, чтобы часть загрязнителя разрушалась с образованием, по меньшей мере, одной уловимой части газообразного продукта разрушения, и так, чтобы, по меньшей мере, уловимая часть загрязнителя испарялась; и

улавливают испарившийся загрязнитель и газообразный продукт разрушения загрязнителя.

3. Способ по п. 2, в котором газообразный продукт разрушения образован из загрязнителя вследствие окислительного разложения, термического разложения или некоторого их сочетания.

4. Способ по п. 3, в котором соотношение долей продукта разрушения вследствие окислительного разложения, продукта разрушения вследствие термического разложения и испарившегося загрязнителя регулируют посредством регулирования одного или нескольких параметров из следующих: скорость добавления в способную тлеть смесь окислителя, тип и количество органического топлива и введение теплопоглотителя.

5. Способ по одному из пп. 1-4, дополнительно включающий распространение горения от точки воспламенения горения.

6. Способ по одному из пп. 1-5, в котором органическое топливо выбрано из группы, состоящей из воска, древесной щепы, опилок, бракованных шин, отходов каучуковых соединений, угля, гранулированного активированного угля, твердого жира, растительного масла, сырой нефти, отработанных масел, избыточного ила, смолы, полимеров и других органических материалов, которые сами по себе могут образовывать пористую матрицу или могут быть смешаны с пористым материалом, и их сочетаний.

7. Способ по одному из пп. 1-6, в котором способную тлеть смесь создают над поверхностью земли.

8. Способ по одному из пп. 1-6, в котором способную тлеть смесь создают в подповерхностном объеме загрязненного пористого материала матрицы.

9. Способ по п. 8, в котором органическое топливо примешивают под уровнем земли с использованием различных способов, выбранных из группы, состоящей из прокладки канав, бурения шнековым буром большого диаметра, выемки грунта экскаватором, установки кессонных свай, нагнетания, гидравлического бурения, гидроразрыва, использования вибробруса, укладки при помощи воронки, смешивания почвы и их сочетаний.

10. Способ по п. 8, в котором способную тлеть смесь сжигают на месте.

11. Способ по п. 8, в котором способную тлеть смесь изымают и сжигают над уровнем земли.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором продавливание окислителя через способную тлеть смесь включает нагнетание воздуха в способную тлеть смесь через нагнетательный впуск.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором инициирование самоподдерживающейся реакции тлеющего горения включает подведение к способной тлеть смеси тепла от, по меньшей мере, одного внутреннего источника нагревания посредством теплопроводности, находящегося в непосредственном контакте со способной тлеть смесью.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором инициирование самоподдерживающейся реакции тлеющего горения включает подведение к способной тлеть смеси тепла от, по меньшей мере, одного источника конвективного нагревания, соединенного со способной тлеть смесью.

15. Способ по п. 14, в котором, по меньшей мере, один источник конвективного нагревания является внешним по отношению к способной тлеть смеси.

16. Способ по п. 14, в котором, по меньшей мере, один источник конвективного нагревания расположен внутри способной тлеть смеси.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором инициирование тлеющего горения включает нагревания способной тлеть смеси излучением.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором продавливание окислителя через способную тлеть смесь включает нагнетание воздуха в способную тлеть смесь через множество нагнетательных впусков.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором продавливание окислителя через способную тлеть смесь включает создание разрежения для просасывания окислителя через способную тлеть смесь.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий проведение тлеющего горения при температуре, лежащей в диапазоне между 200 и 2000 градусов Цельсия.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий продавливание окислителя через способную тлеть смесь с линейной скоростью от 0,0001

до 100 сантиметров в секунду.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором пористая матрица загрязнена пер- и полифторалкильными соединениями, диоксинами и РСВ, металлами или другими неорганическими соединениями.

23. Способ по любому одному из пп. 1-22, в котором органическое топливо является жидкостью.

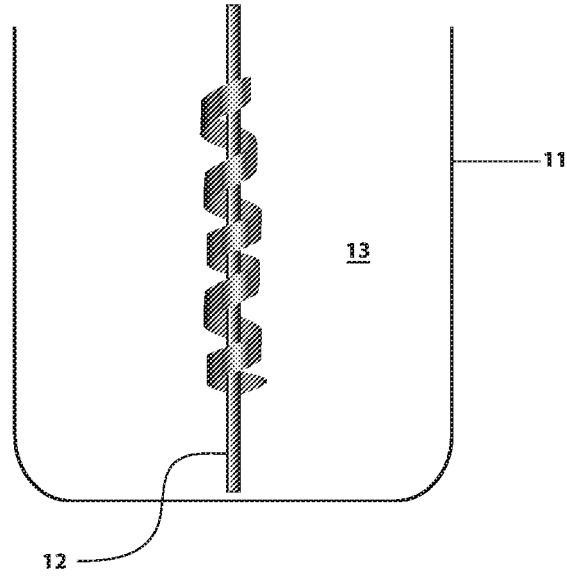
24. Способ по любому одному из пп. 1-22, в котором органическое топливо является суспензией.

25. Способ по любому одному из пп. 1-22, в котором органическое топливо является твердым телом.

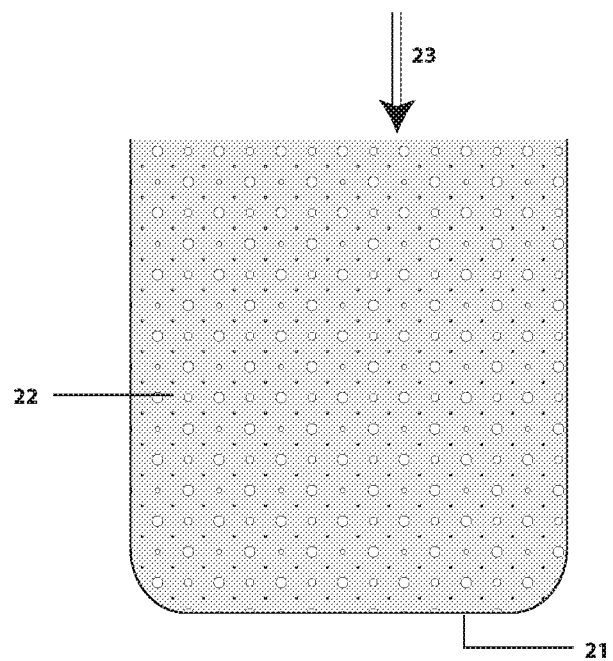
26. Способ по любому одному из пп. 1-22, в котором органическое топливо является жидкостью, суспензией, твердым телом или их сочетанием.

27. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором органическое топливо это то же, что загрязненная пористая матрица.

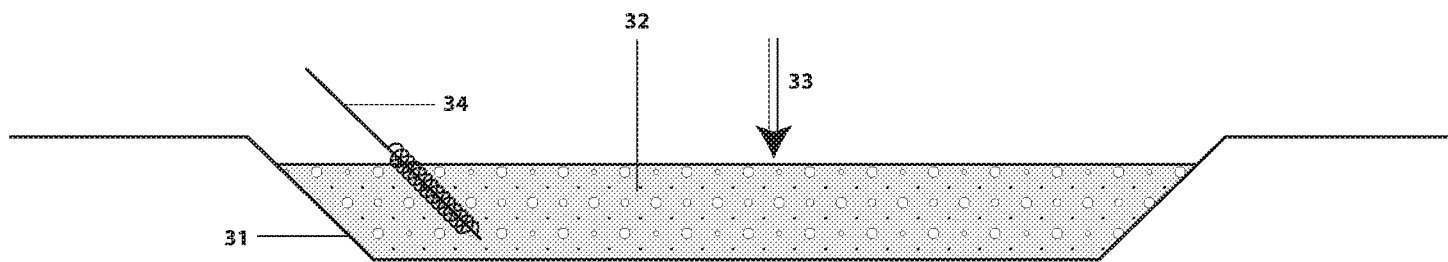
По доверенности



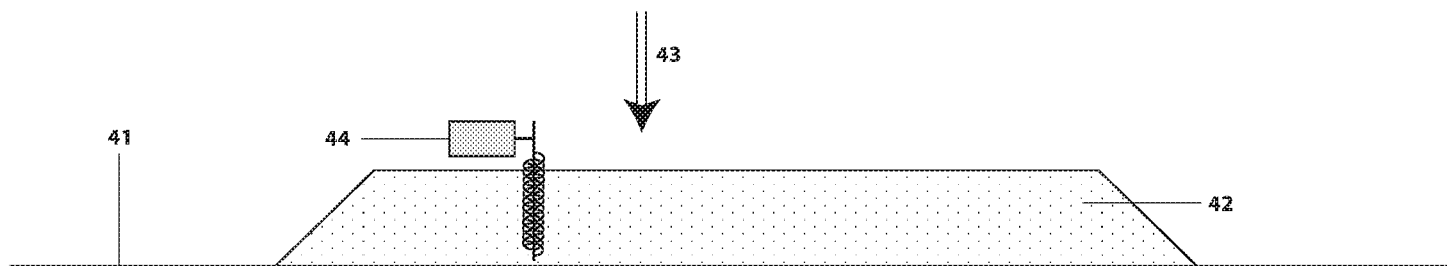
ФИГ. 1



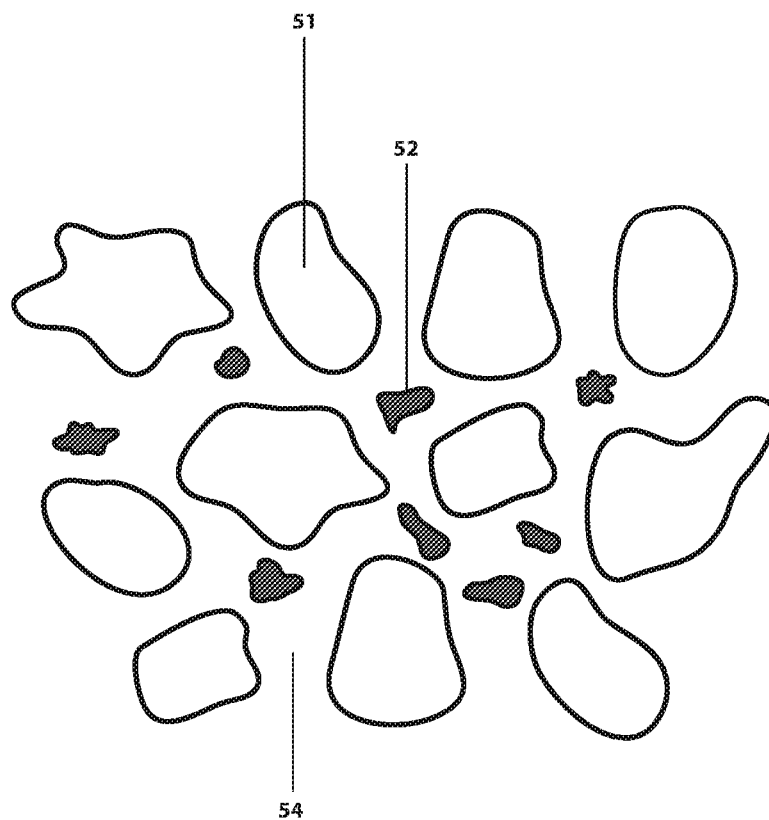
ФИГ. 2



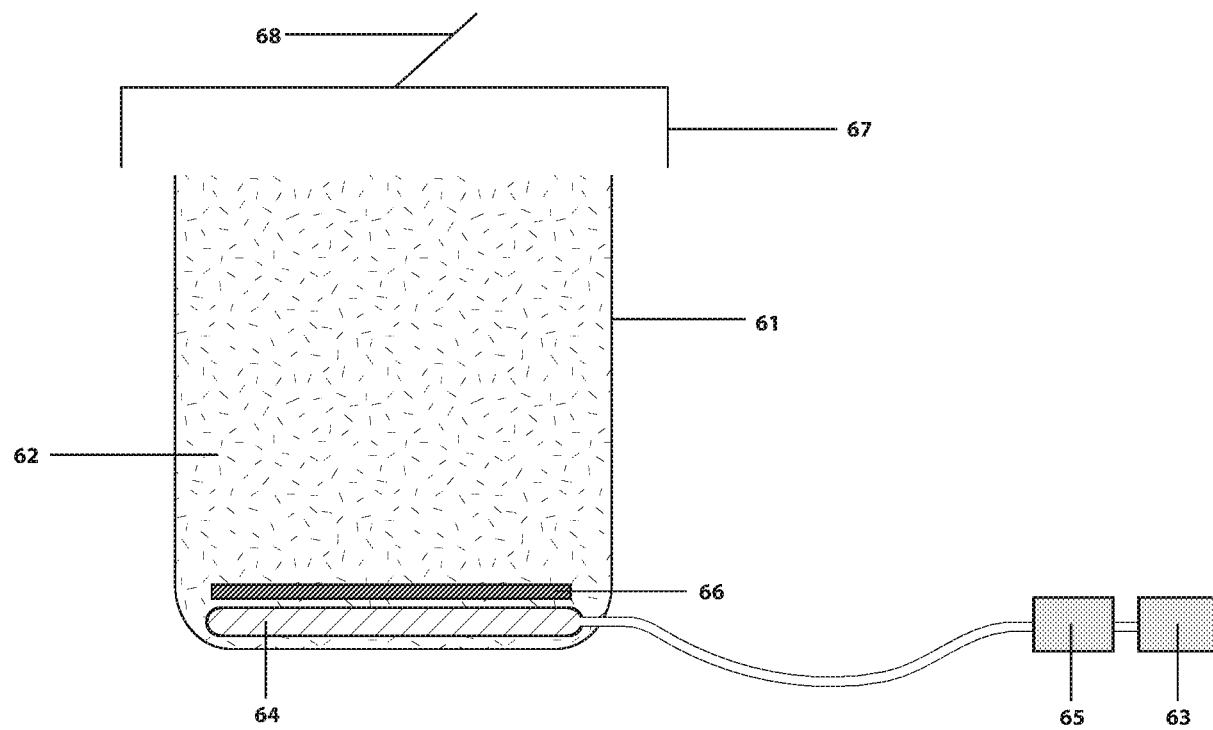
ФИГ. 3



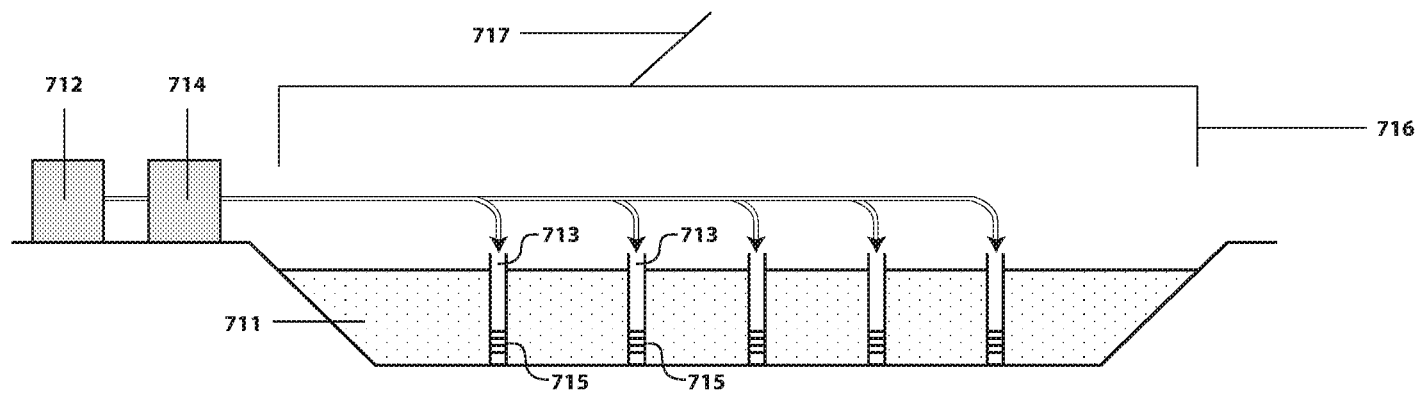
ФИГ. 4



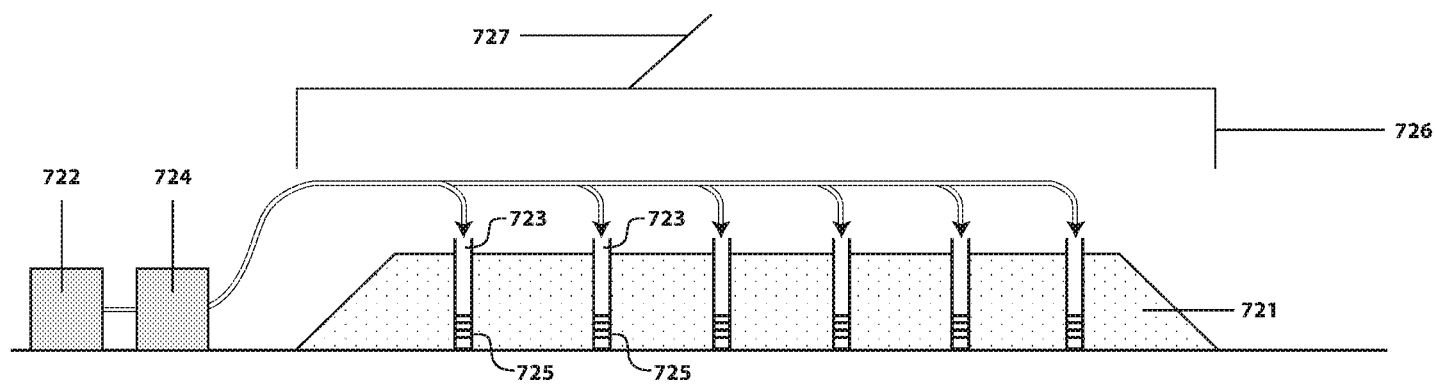
ФИГ. 5



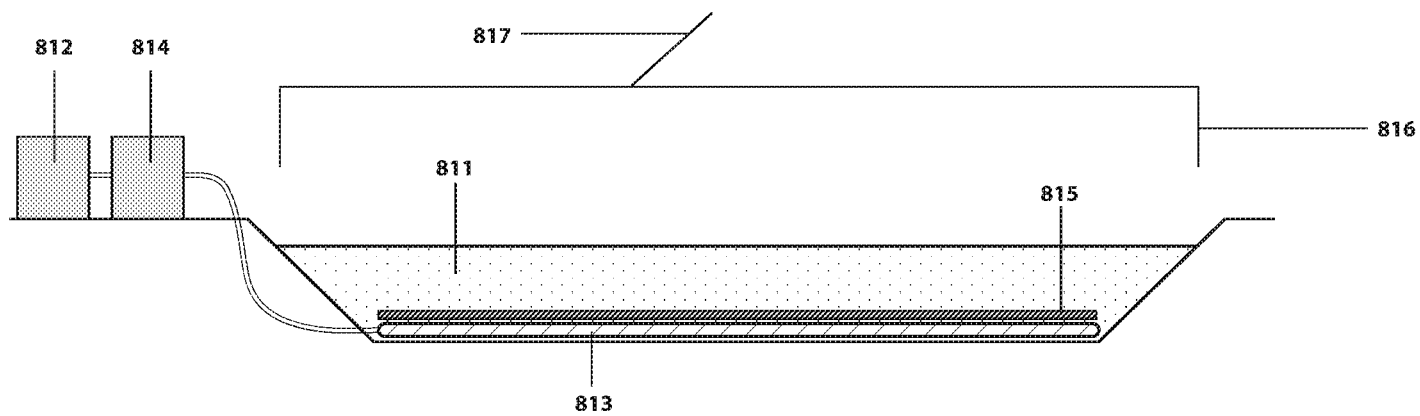
ФИГ. 6



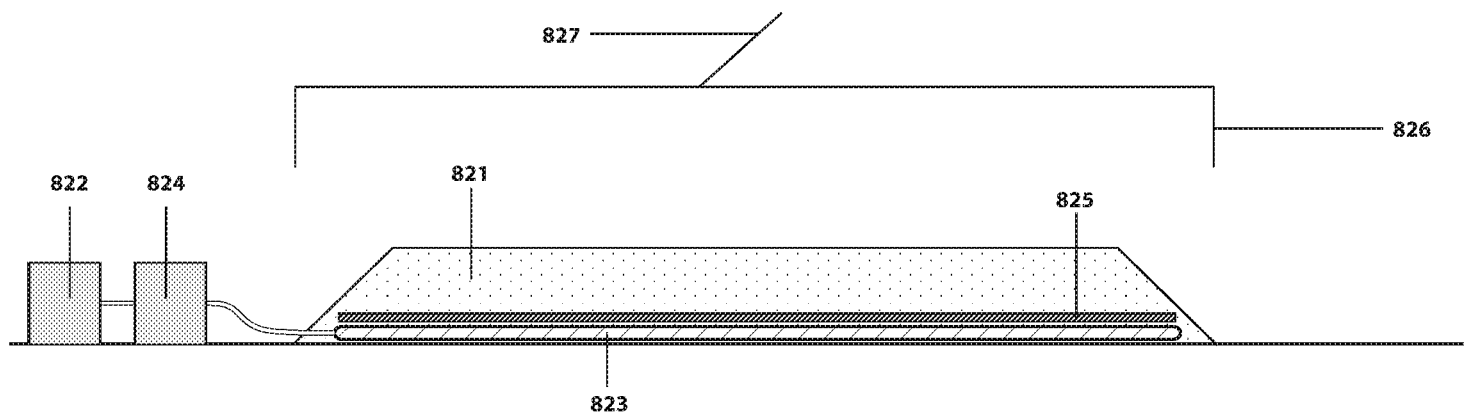
ФИГ. 7А



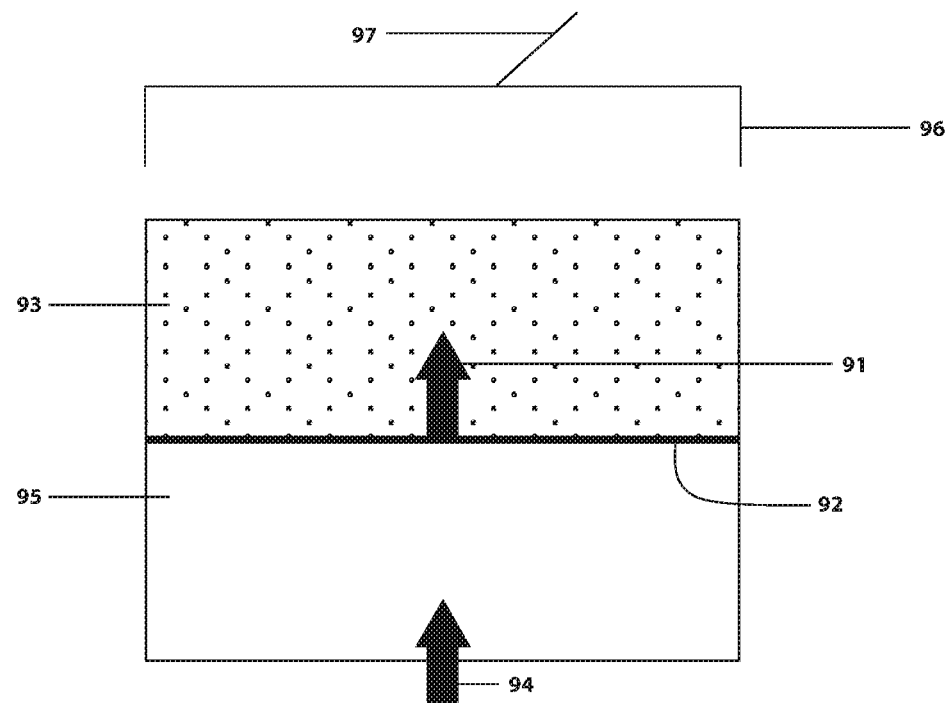
ФИГ. 7В



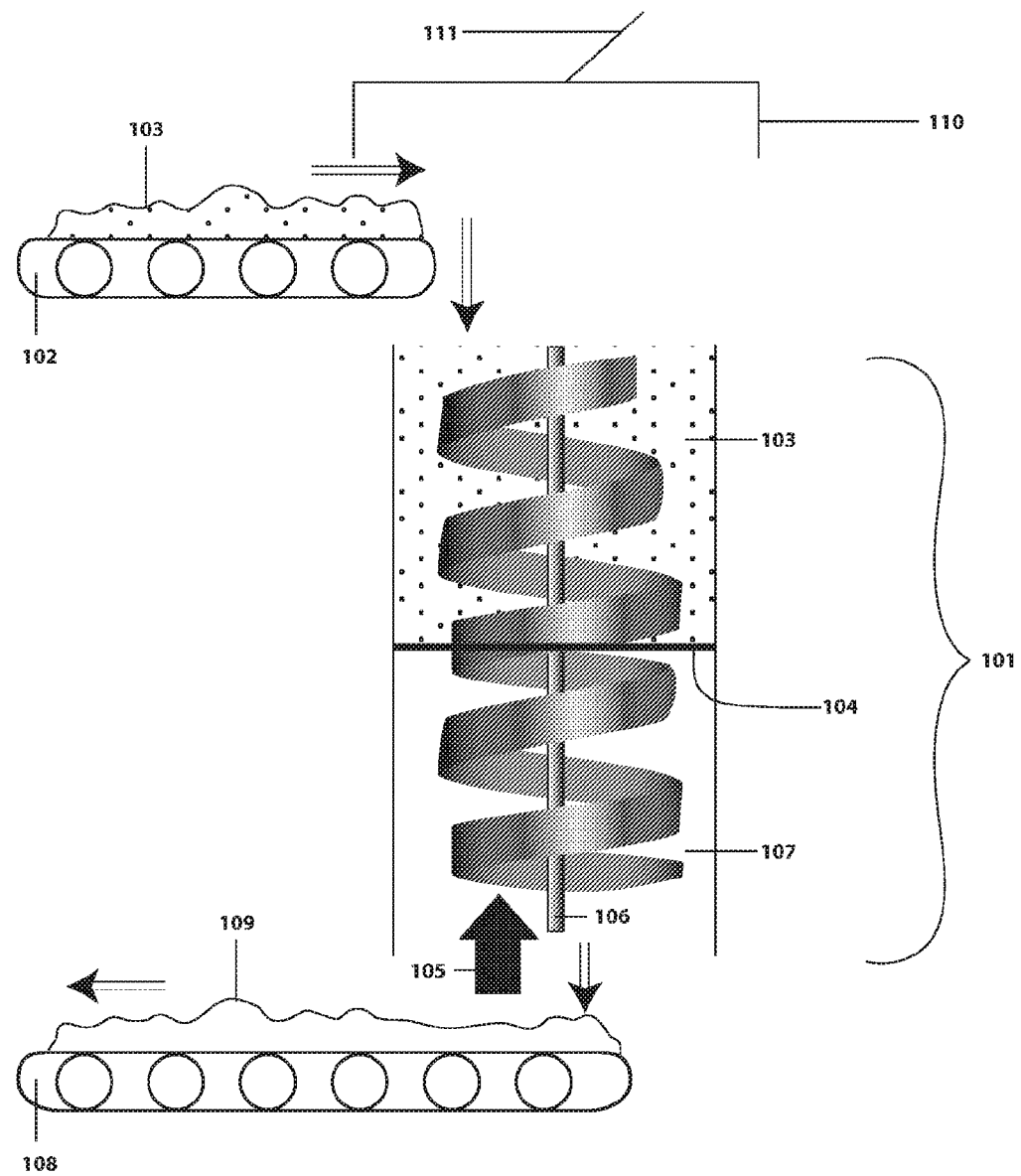
ФИГ. 8А



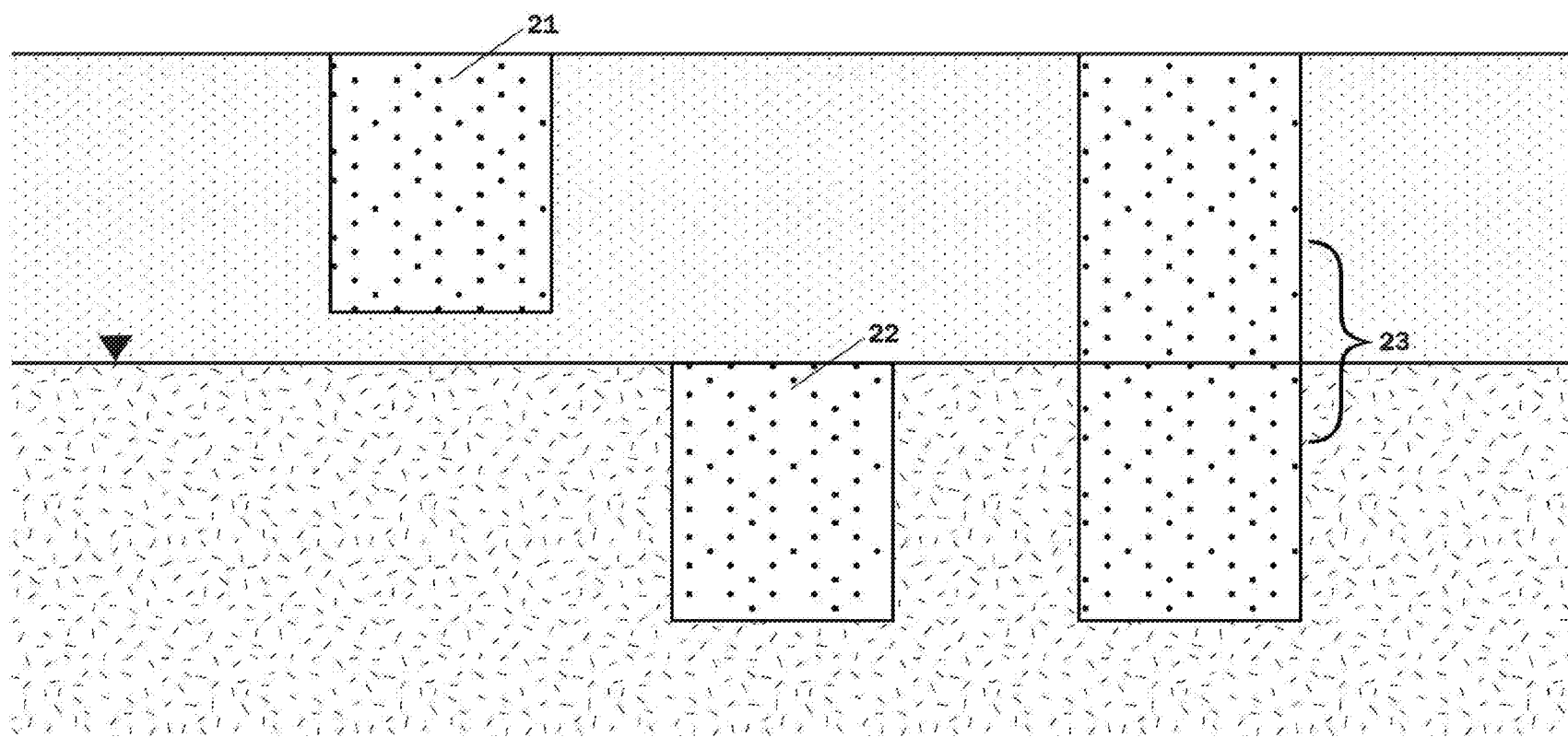
ФИГ. 8В

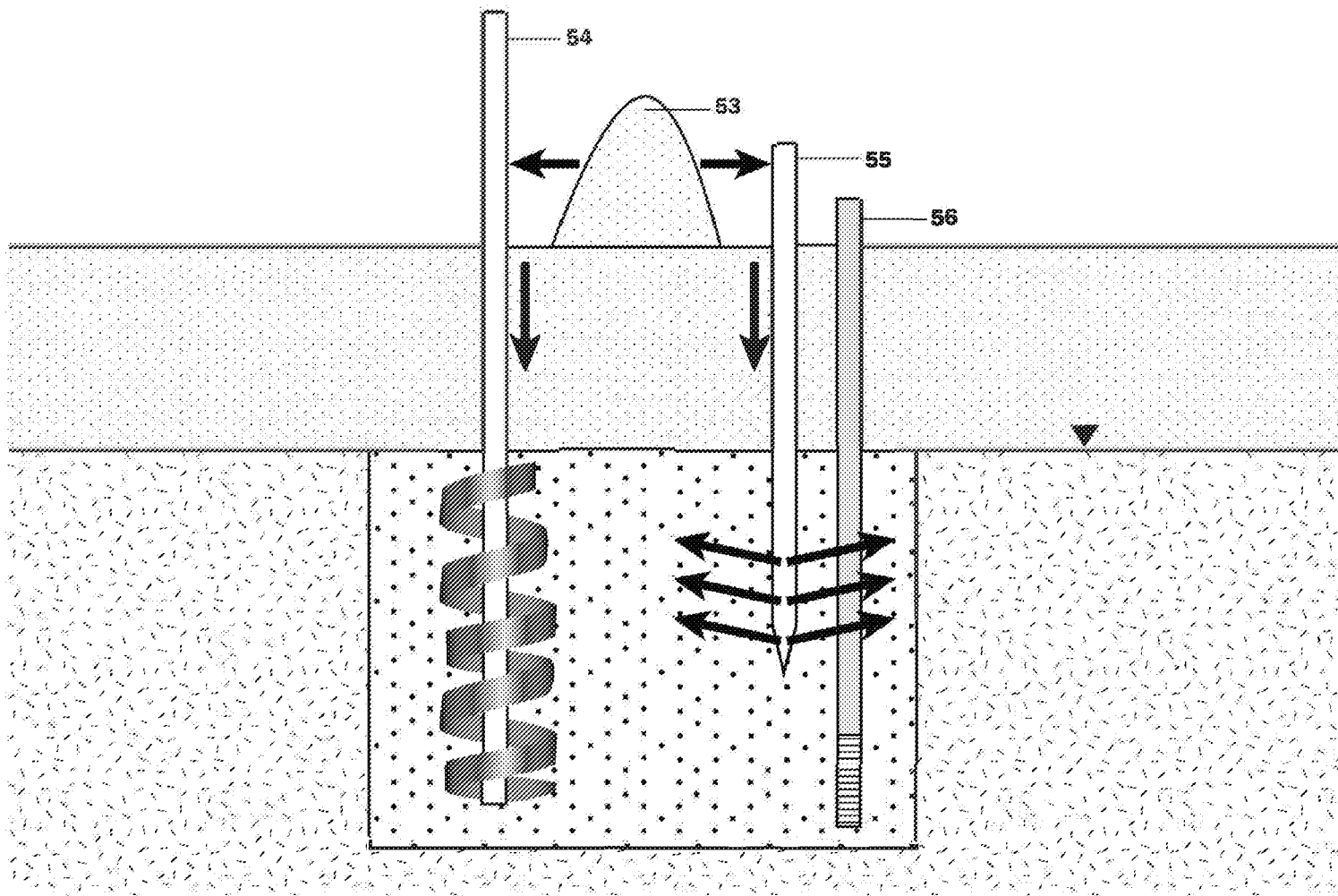


ФИГ. 9

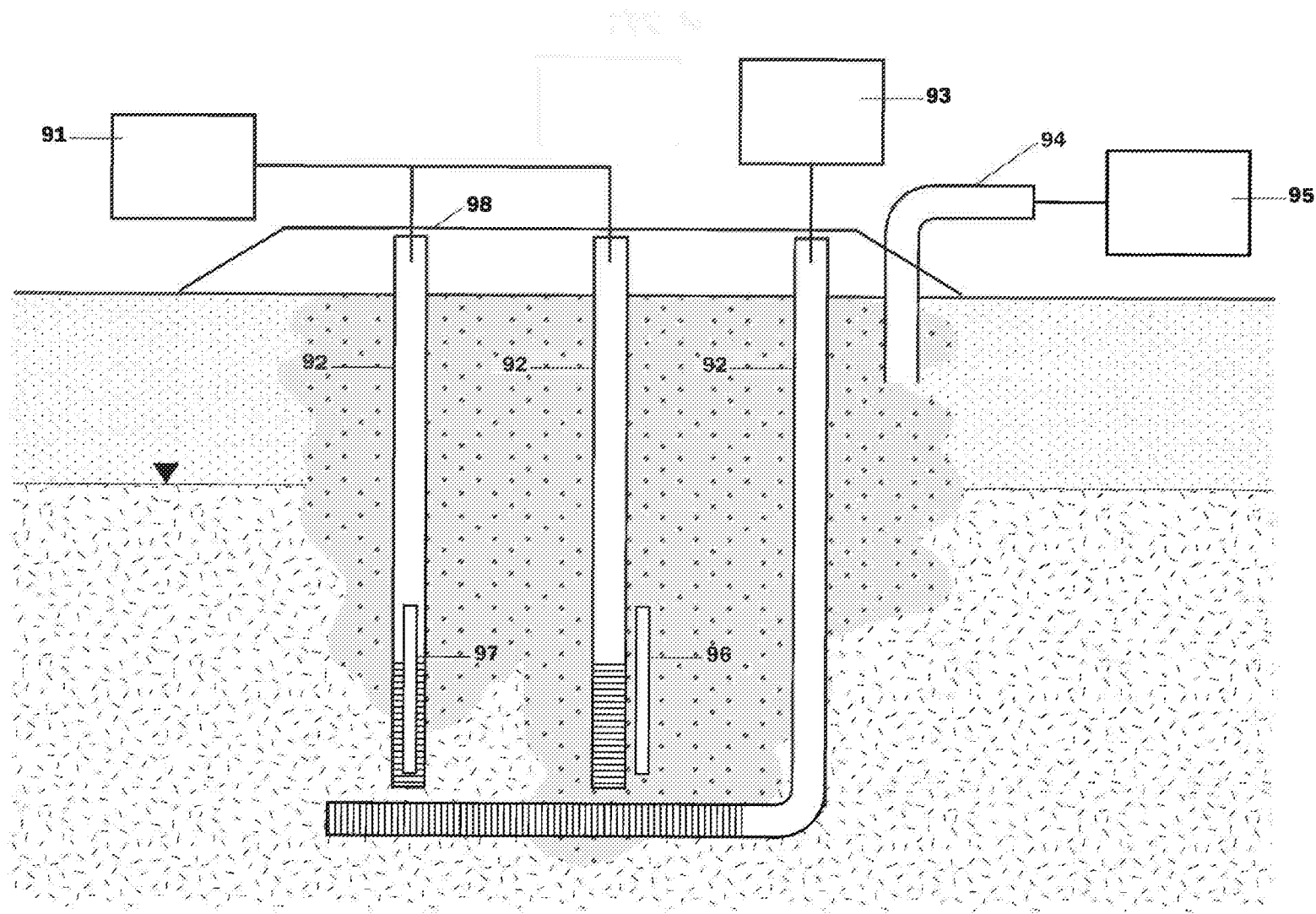


ФИГ. 10

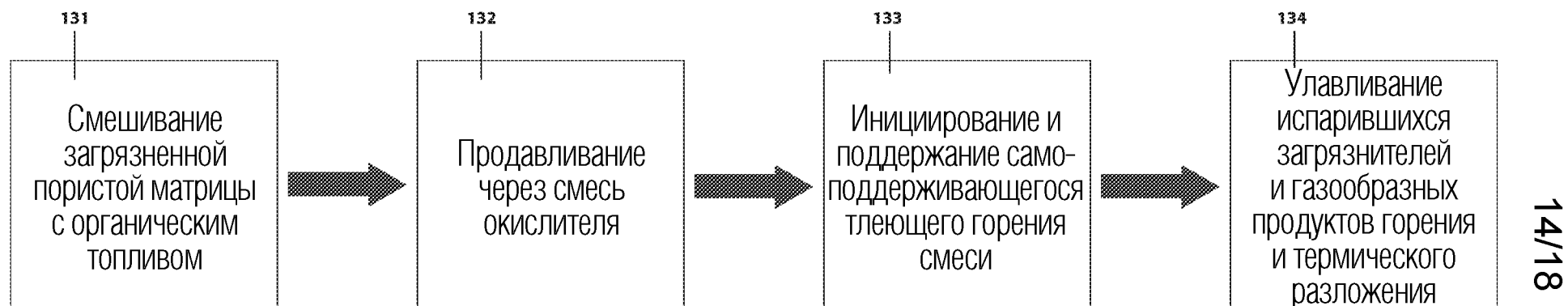




ФИГ. 12

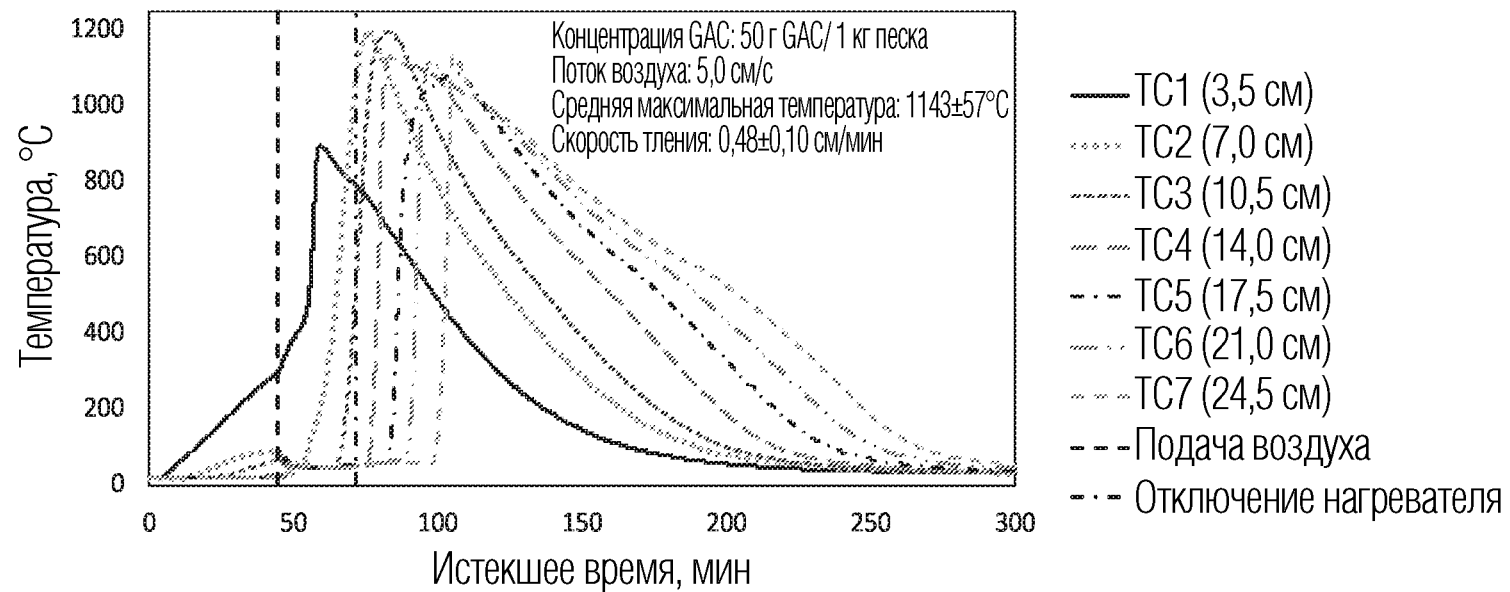


ФИГ. 13



ФИГ. 14

Профиль температуры, полученный при помощи термопар

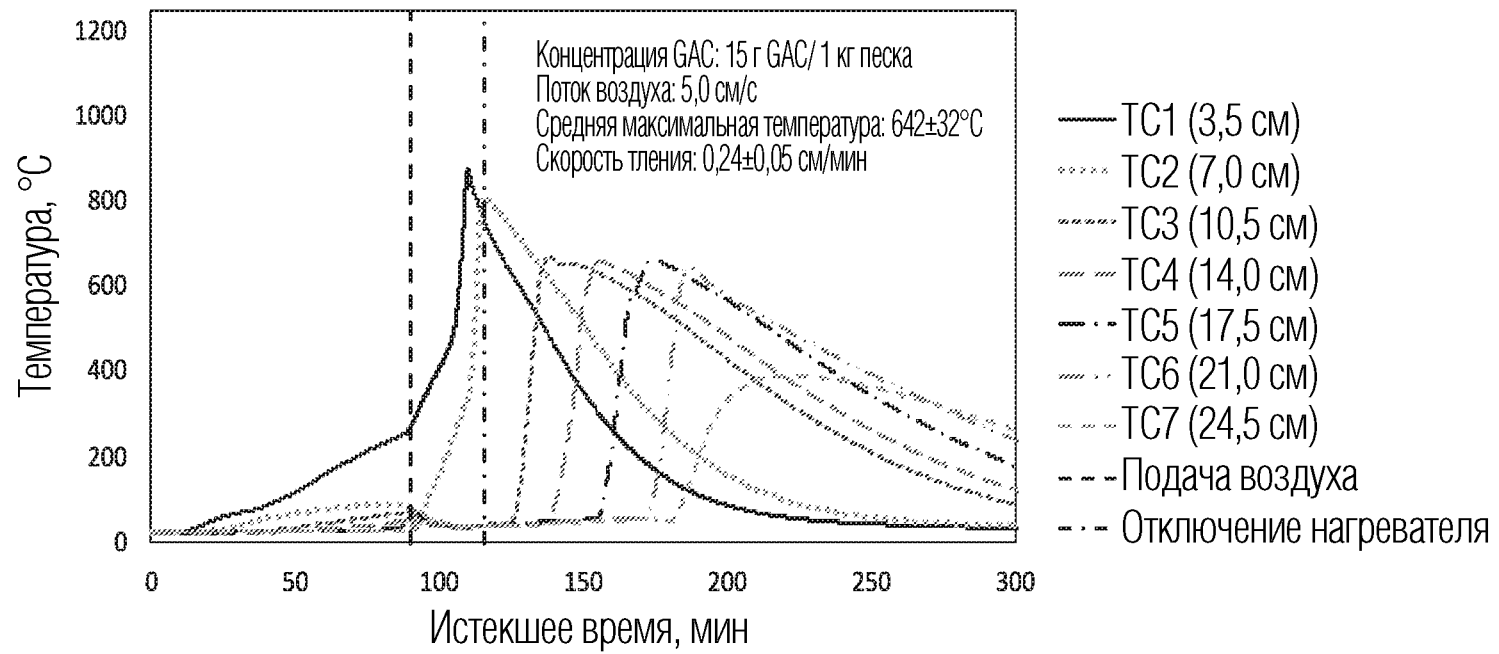


ФИГ. 15

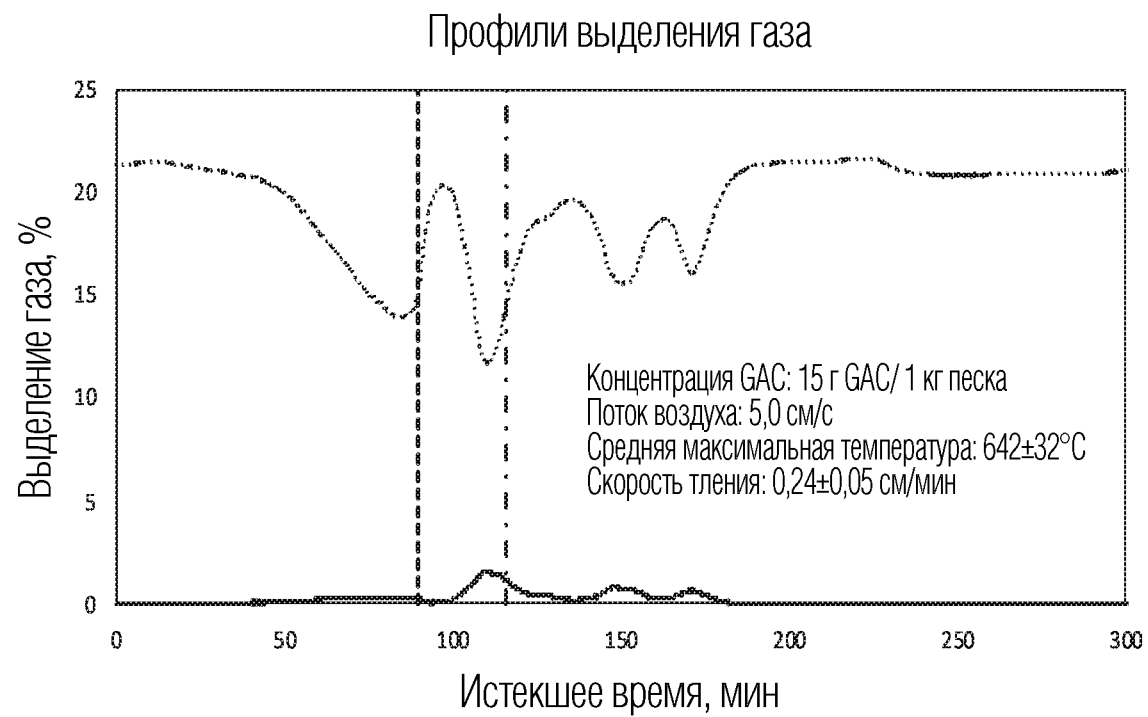


ФИГ. 16

Профиль температуры, полученный при помощи термопар



ФИГ. 17



ФИГ. 18