

РЕНАТ ИСХАКОВИЧ АЮКАЕВ

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водоснабжения, водоотведения и гидравлики строительного факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
chistayavoda@rambler.ru

ЕЛЕНА ОЛЕГОВНА ГРАФОВА

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и гидравлики строительного факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
chistayavoda@rambler.ru

ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ ВЕНИЦИАНОВ

доктор физико-математических наук, профессор, Институт водных проблем РАН (Москва, Российская Федерация)
venits@aqva.laser.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ МНОГОСЛОЙНЫХ ФИЛЬТРОВ МАЛОЙ ТОЛЩИНЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА С ЗАГОРОДНЫХ УЧАСТКОВ АВТОМАГИСТРАЛЕЙ*

Для очистки дождевых и талых стоков с поверхности автотрасс в условиях Северо-Запада перспективно применение многослойных фильтров малой толщины. Для обоснования эффективности работы тонкослойного фильтрования используется аппарат теории динамики сорбции. Рассматриваются оптимальные для применения сорбционные материалы. Приводятся результаты инженерных расчетов.

Ключевые слова: очистка поверхностных стоков, тонкое многослойное фильтрование, динамика сорбции, кривые сорбции

В соответствии с действующим законодательством [2] дождевые и талые воды с автодорог и мостовых переходов в водоохранных зонах должны очищаться перед сбросом в водоемы. Автодорога М-18 «Кола» (от Санкт-Петербурга до границы с Норвегией) пересекает множество водоохранных зон. Она имеет следующие особенности: отсутствие электроснабжения; до 40 % территории заболочено или имеются выходы горных пород; чрезвычайно малое (от 0,3 м) превышение полотна дороги над рельефом местности; высокий уровень грунтовых вод. В таких условиях применение локальных очистных сооружений (ЛОС) подземного размещения и с насосной перекачкой стока исключено. Найдено решение [3], которое предусматривает: самотечное движение стока; его сорбционную очистку на многослойном фильтре малой толщины; расположение ЛОС неглубокое или на поверхности земли; «водозаполненное» состояние в рабочем режиме (очистка стоков) и «сухое» в режиме ожидания (включая зимний период).

Вынужденное использование сорбционного фильтра малой толщины (в противоположность нормативно большой) потребовало соответствующего обоснования. Постановочные эксперименты показали: сорбционная очистка на слоях малой толщины имеет право на жизнь; сорбционный фильтр должен быть многослойным, как минимум трехслойным; один из сорбентов должен обладать высокой сорбционной емкостью, но может иметь плохую кинетику; второй сорбент мо-

жет обладать невысокой сорбционной емкостью, но должен иметь хорошую кинетику; требуется также третий слой сорбента – страховочный.

Перспективным для фильтра с такими показателями оказалось использование полимерного (пенополиуретан), органического (модифицированный торф) и минерального («Новосорб») сорбентов. Для качественной и количественной оценки возможностей этих сорбентов мы воспользовались методами и средствами хорошо развитой теории динамики сорбции.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Кинетику сорбции определяли экспериментально. На рис. 1 представлены данные о содержании нефтепродуктов в пробах раствора объемом 400 мл после контакта с сорбентом «Новосорб», $d \geq 1$ мм, масса 3 г при $t = 20$ °С. Модельный раствор концентрацией 6–133 мг/л готовили из трансформаторного масла.

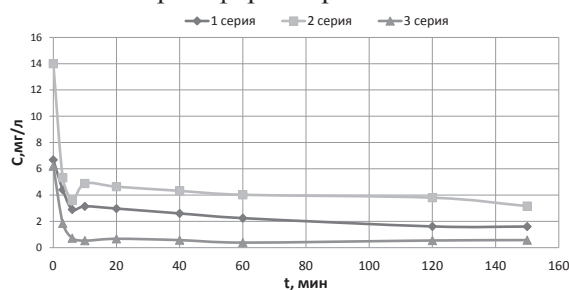


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов на «Новосорбе»

Примерно 20-минутная продолжительность установления равновесия в системе раствор – сорбент свидетельствует о внутридиффузионной природе сопротивления сорбции нефтепродуктов. В близких условиях проведены эксперименты с пенополиуретаном и торфом. Здесь равновесие в системе раствор – сорбент установилось примерно за 40 и 20 мин. соответственно.

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Изотермы сорбции «Новосорба» ($d \geq 1$ мм, $t = 20$ °С, $T = 20$ мин.), пенополиуретана ($d = 3 \times 2 \times 1$ см, $t = 20$ °С, $T = 40$ мин.) и торфа (волокна, $t = 20$ °С, $T = 20$ мин.) показаны на рис. 2.

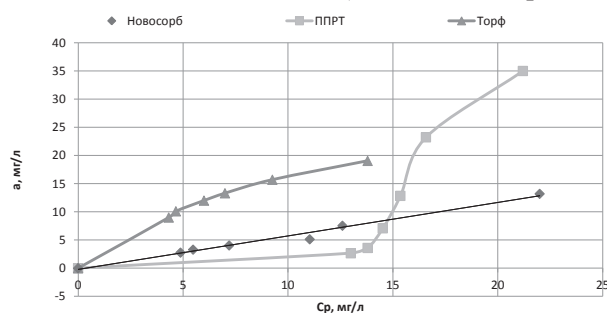


Рис. 2. Изотермы сорбции нефтепродуктов на «Новосорбе», пенополиуретане и торфе: \blacktriangle – торф (волокна, $T = 20$ мин.); \blacksquare – «Новосорб» (фракция 5–6 мм, контакт 20 мин.); \blacklozenge – пенополиуретан (фракция $3 \times 2 \times 1$ см, $t = 20$ °С, $T = 40$ мин.)

Вид изотерм свидетельствует о линейной зависимости равновесной сорбции от концентрации нефтепродуктов в изученном диапазоне концентраций. Изотерма сорбции на пенополиуретане имеет вогнутый характер, максимальный коэффициент распределения достигается при максимальной концентрации $C_p = 21,2$ мг/л. Равновесная величина $a = 70$ мг/г.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ

Лабораторный фильтр высотой 13 см и массой 13,9 г включает слой пенополиуретана (3 см, 1,23 г), торфа (6 см / 5,6 г), еще один разделительный слой пенополиуретана (1 см / 0,38 г), «Новосорб» (3 см / 6,7 г).

Со скоростью 1 м/ч фильтровали модельный раствор нефтепродуктов с C_0 20–40 мг/л. Данные о концентрации на выходе приведены на рис. 3. Сорбционная емкость загрузки экспериментального фильтра позволяет задерживать загрязнения

из объема воды, большей объема сорбента примерно в 10 раз при проскоке на уровне 5 мг/л.

ОЧИСТКА РЕАЛЬНОГО СТОКА НА МОДЕЛИ МНОГОСЛОЙНОГО ФИЛЬТРА

Возможность очистки стока (растопленные образцы снега с придорожного полотна) испытывали на модели многослойного фильтра. В пробах исходного и очищенного стока контролировали нефтепродукты, взвешенные, цветность, мутность, pH. Из эксперимента следует, что при скорости фильтрования 4 м/ч и исходной концентрации нефтепродуктов 22,0 мг/л комбинированный слой фильтра обеспечивает очистку до 0,5 мг/л не менее 5 л нефтесодержащего стока. Одновременно удаляются взвешенные (с 1015,0 до 3,0 мг/л), снижается pH (с 7,95 до 7,74), повышается цветность воды (с 67 до 126 градусов).

Из анализа экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

ПЕНОПОЛИУРЕТАН

1. Изотерма сорбции на пенополиуретане имеет вогнутый характер. При вогнутой изотерме имеется стадия «зарядки» – накопления на поверхности сорбента моно слоя нефтепродукта, когда коэффициент распределения Γ мал и отмечаются значительные проскоки загрязнителей. Далее идет аутогезия («самослипание»), то есть способность поглощать загрязняющие вещества (ЗВ) за счет прочной адгезии на поверхности одного и того же вещества. По данным экспериментов на стадии «зарядки», $\Gamma = 260$, при переходе к стадии аутогезии Γ увеличивается до 3300 и выходная концентрация резко снижается.

2. Из кривых кинетики на пенополиуретане следует, что концентрация нефтепродуктов в растворе снижается примерно за 40 мин., тогда как на двух других сорбентах (торф и «Новосорб») – примерно за 20 мин.

Таким образом, пенополиуретан проходит стадию «зарядки», пока концентрация нефтепродукта на поверхности сорбента не достигнет порядка 7 мг/г. При этом возможны значительные проскоки нефтепродукта. На следующей стадии аутогезии коэффициент распределения резко увеличивается, проскоковая концентрация снижается. Кинетика сорбции на пенополиуретане хуже, чем на остальных двух исследованных сорбентах.

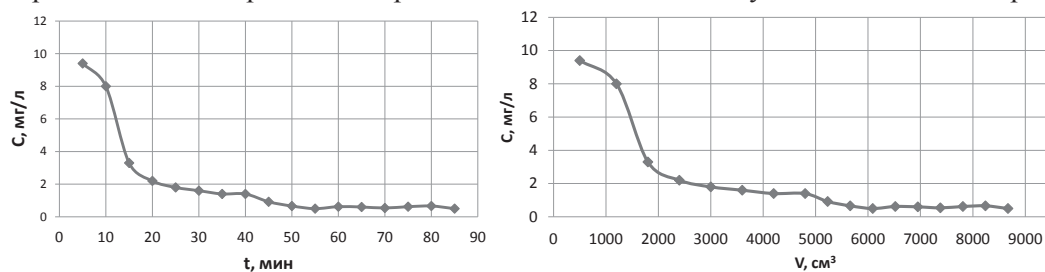


Рис. 3. Выходные кривые поглощения нефтепродуктов сорбционной загрузкой модельного фильтра: $h = 13$ см, $V = 1$ м/ч, $C_{\text{исх нп}} = 40$ мг/л

ТОРФ

1. Изотерма сорбции на торфе в исследованном диапазоне концентраций имеет слабо выраженный выпуклый характер. Если аппроксимировать ее линейной, то коэффициент распределения Γ равен 1380, что в 2,4 раза меньше, чем для пенополиуретана на стадии аутогезии.

2. Кинетика сорбции для торфа значительно лучше, чем для пенополиуретана.

Сделаем сравнительную оценку величин кинетического коэффициента для этих сорбентов, исходя из внешнедиффузионной модели сорбции. Для объема раствора V и массы сорбента m условие материального баланса сорбируемого вещества имеет вид:

$$VC + ma = VC_0, \quad (1)$$

где C – концентрация в растворе в момент времени t , a – концентрация в фазе сорбента в момент времени t , C_0 – концентрация в растворе в начальный момент времени $t = 0$.

Уравнение кинетики сорбции запишем для случая больших коэффициентов распределения Γ , когда можно пренебречь влиянием сорбционного торможения в сорбенте (это эквивалентно случаю прямоугольной изотермы):

$$\frac{da}{dt} = \beta C, \text{ если } a < a_0, \quad (2)$$

где a_0 – емкость сорбента.

Вместе с уравнением баланса (1) получим систему, исключая из которой a , получим обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$-\frac{V}{m} \frac{dC}{dt} = \beta C, \text{ если } a < a_0, \quad (3)$$

решение которого при условии $C(0) = C_0$ имеет вид:

$$C = C_0 \exp(-\beta mt/V), \quad (4)$$

которое представим в виде:

$$\ln(C/C_0) = -\beta mt/V. \quad (5)$$

Отсюда следует, что если для достижения фиксированного отношения C/C_0 для двух сорбентов (сравниваем пенополиуретан и торф) требуется разное время (в наших опытах для пенополиуретана требуется 40 мин., для торфа – 20 мин.), то величина β для пенополиуретана должна быть в два раза меньше, чем для торфа, а именно

$$\beta_{\text{пп}}/\beta_{\text{т}} = 40/20 = 2.$$

Таким образом, торф обладает емкостью в 2,5 раза меньшей, чем пенополиуретан, но в 2 раза лучшей кинетикой сорбции.

Воспользуемся данными кинетических опытов для расчета $\beta_{\text{пп}}$ и $\beta_{\text{т}}$.

Для времени сорбции 20 мин. $C = 2,6$ мг/л, при $C_0 = 36,6$ из формулы (5) при $V = 400$ мл и $m = 2,1$ г получим:

$$\beta_{\text{т}} = 0,41 \text{ с}^{-1}.$$

Эта величина определялась для $m = 2,1$ г, поэтому для расчета на 0,8 г сорбента пенополиуретана мы примем величину $0,41 \times 0,8/2,1 = 0,16$.

Поскольку $\beta_{\text{пп}}/\beta_{\text{т}} = 2$, то $\beta_{\text{пп}} = 0,08 \text{ с}^{-1}$.

«НОВОСОРБ»

1. Изотерма сорбции близка к линейной, причём коэффициент распределения, равный отношению равновесных концентраций в сорбенте (измеренный в мг/г) к равновесной концентрации в растворе (измеренный в г/мл, что эквивалентно отношению г/г), равен 560.

2. Кинетика сорбции, как следует из кинетических кривых, аналогична кинетике на торфе, то есть примерно в два раза лучше, чем на пенополиуретане.

Таким образом, минеральный сорбент «Новосорб» обладает самой малой емкостью из трех изученных сорбентов, однако имеет хорошую кинетику сорбции, поэтому может быть использован как «финишный» сорбент в многослойном фильтре.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ИЗОТЕРМЕ

Лимитирующим компонентом избран нефтепродукт. Для большей математической ясности рассмотрен предельный случай – динамика при прямоугольной изотерме, лимитирующая стадия кинетики – внешняя диффузия. Модель динамики сорбции при прямоугольной изотерме имеет вид [1]:

$$v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \begin{cases} \beta C, & \text{если } a < a_0 \\ 0, & \text{если } a = a_0 \end{cases}. \quad (7)$$

Здесь (6) – уравнение баланса в слое сорбента, (7) – уравнение внешнедиффузионной кинетики.

Введены следующие переменные: $C(x, t)$ – концентрация сорбируемого компонента в растворе, $a(x, t)$ – концентрация сорбируемого компонента в сорбенте (в неподвижной фазе), x – координата вдоль слоя сорбента, $x = 0$ – входное сечение, t – время ($t = 0$ – начало процесса сорбции), β – внешнедиффузионный кинетический коэффициент, C_0 – концентрация сорбируемого компонента в исходном растворе, a_0 – емкость сорбента (в расчете на единицу объема слоя сорбента). Концентрации C и a зависят от координаты вдоль слоя сорбента x и t .

Прямоугольный характер изотермы проявляется в том, что поглощение вещества сорбентом происходит с постоянной скоростью до тех пор, пока не будет исчерпана емкость a_0 .

Решение этой системы выполняем при следующих условиях:

$$C(0, t) = C_0, \quad (8)$$

$$C(x, 0) = a(x, 0) = 0. \quad (9)$$

Первое условие означает, что во входное сечение слоя сорбента поступает раствор, содержащий сорбируемый компонент в постоянной концентрации C_0 , по второму условию сорбент свободен от сорбируемого компонента в начальный момент времени.

Решение сформулированной краевой задачи известно и имеет вид [1]:

$$\text{при } t < a_0 / (\beta C_0) \quad C = C_0 \exp(-\beta x/v), \quad a = \beta t C_0 \exp(-\beta x/v), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{при } a_0 / (\beta C_0) < t < a_0 / (\beta C_0) + xa_0 / (vC_0) \\ C = aC_0 / a_0 = C_0 \exp(-\beta x/v + \beta t C_0 / a_0 - 1), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{при } t \geq a_0 / (\beta C_0) + xa_0 / (vC_0) \quad C = C_0, \quad a = a_0, \quad (12)$$

Можно записать это решение в более простой форме, перейдя к безразмерным переменным:

$$u = \frac{C}{C_0}, \quad q = \frac{a}{a_0}, \quad X = \frac{\beta x}{v}, \quad T = \frac{aC_0}{a_0} t. \quad (13)$$

Здесь u и q – безразмерные концентрации в растворе и сорбенте, X и T – безразмерные координата вдоль слоя и время. Тогда решение (5)–(7) примет вид:

$$u(X, T) = \exp(-X), \quad q(X, T) = T \exp(-X) \text{ при } 0 \leq T \leq 1,$$

$$u(X, T) = q(X, T) = \exp(-X + T - 1) \text{ при } 1 \leq T < 1 + X, \quad (14)$$

$$u(X, T) = q(X, T) = 1 \text{ при } T \geq 1 + X.$$

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДВУХСЛОЙНОГО ФИЛЬТРА

Первый и второй слои состоят из сорбентов емкостью a_{01} и a_{02} , кинетическими коэффициентами β_1 и β_2 , толщинами слоев l_1 и l_2 . Выше отмечалось, что пенополиуретан на стадии аутосорбции обладает самой высокой емкостью, однако его кинетика примерно в два раза хуже, чем у торфа.

Представляет интерес выяснить: является ли двухслойный сорбент более эффективным, чем однослойный?

Поскольку по конструктивным соображениям сорбционные фильтры для автодороги М-18 «Кола» должны иметь слои малой толщины, возможна ситуация, когда уровень проскока, если заполнить весь фильтр l первым сорбентом, может не отвечать требованиям глубины очистки: вследствие плохой кинетики (малости коэффициента β_1) выходная концентрация, в соответствии с (5) равная $C = C_0 \exp(-\beta_1 l/v)$, может оказаться больше требуемой C_{np} .

Для упрощения требуемый уровень C_{np}/C_0 обозначим через $\varepsilon = C_{np}/C_0$. В фильтре только из пенополиуретана возможно $\exp(-\beta_1 l/v) > \varepsilon$.

Если фильтр целиком заполнен вторым сорбентом, то, поскольку $\beta_2 < \beta_1$, условие проскока может быть выполнено, так как $\exp(-\beta_1 l/v) > \exp(-\beta_2 l/v)$, если различие между β_2 и β_1 будет значимым.

Для приведенных коэффициентов β имеем: $\beta_1 = 0,08 \text{ c}^{-1}$, $\beta_2 = 0,16 \text{ c}^{-1}$.

Если слой в 6 см будет состоять только из пенополиуретана, а скорость равна 0,1 см/с, то уровень проскока будет равен $\exp(-4,8) = 0,0074$.

Если слой в 6 см будет состоять только из торфа, уровень проскока будет равен $\exp(-9,6) = 0,000054$.

Поскольку емкость торфа значительно меньше емкости пенополиуретана, используя решение (14), сравним время защитного действия для двух случаев:

1. Фильтр состоит только из торфа толщиной l ;

2. Фильтр состоит из пенополиуретана толщиной l_1 и торфа толщиной l_2 .

Для уровня проскока ε время защитного действия t_3^I в соответствии с решением (11) будет равно:

$$t_3^I = \frac{a_{02}}{\beta_2 C_0} (1 + \ln \varepsilon) + \frac{a_{02} l}{C_0 v}. \quad (15)$$

Во втором случае на входе во второй слой поддерживается постоянная концентрация C_{10} , данная формулой:

$$C_{10} = C_0 \exp(-\beta_1 l_1/v). \quad (16)$$

На рис. 4 представлено распределение концентраций загрязнений по слоям сорбента двухслойного фильтра.

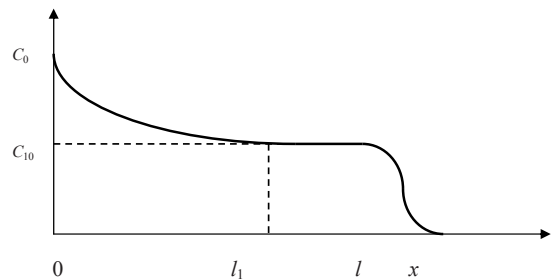


Рис. 4. Распределение концентрации $C(x, t)$ по загрузке из двухслойного фильтра

Время защитного действия во втором случае будет даваться формулой:

$$t_3^{II} = \frac{a_{02}}{\beta_2 C_{10}} (1 + \ln \frac{C_{np}}{C_{10}}) + \frac{a_{02} (l - l_1)}{C_{10} v}. \quad (17)$$

Входная концентрация во второй слой по (16) будет равна $C_{10} = C_0 \exp(-\beta_1 l_1/v)$. Важно знать, при каком соотношении сорбционных параметров отношение t_3^{II}/t_3^I будет больше единицы.

Обозначим это отношение через τ . Используя выражение (17) для C_{10} , а также полученные формулы (15) и (17), после несложных преобразований получим выражение:

$$\tau = \exp X_1 \frac{1 + \ln \varepsilon + \frac{\beta_1 l_1}{v} + \frac{\beta_2 l_2}{v}}{1 + \ln \varepsilon + \frac{\beta_2 l}{v}}. \quad (18)$$

Поскольку длины слоев l_1 и l_2 выбираются из условия обеспечения проскока ε , то должно выполняться условие:

$$\varepsilon = \exp\left(-\frac{\beta_1 l_1}{v} - \frac{\beta_2 l_2}{v}\right). \quad (19)$$

Заменяя ε в формуле (18) по (19), получим

$$\tau = \exp X_1 \frac{1}{1 + X_1 \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1\right)}. \quad (20)$$

При длине первого слоя 3 см $X_1 = 2,4$; поскольку $\beta_2/\beta_1 = 2$, то $\tau = 3,41$.

Итак, комбинированный сорбент, у которого $\beta_2 = 2\beta_1$, $l_2 = l_1$, выходная концентрация $\varepsilon = \exp\left(-\frac{\beta_1 l_1}{v} - \frac{\beta_2 l_2}{v}\right) = \exp(-7,2) = 0,00063$ на порядок меньше, чем для слоя l_1 целиком из первого сорбента $\varepsilon = 0,0074$. Увеличивается время защитного действия по сравнению с однослойным вариантом, когда весь слой заполнен вторым сорбентом $\tau = 3,41$.

Эксперимент и анализ модели дали практические выводы:

1. Сорбционные методы очистки дорожных ливневых и талых стоков в целях предотвраще-

ния загрязнения окружающей среды нефтепродуктами имеют право на жизнь.

2. Равновесие в системе раствор – сорбент устанавливается для торфа и «Новосорба» за 20 мин., для пенополиуретана – за 40 мин., то есть торф и «Новосорб» обладают более высокими кинетическими свойствами, чем пенополиуретан.

3. Наибольшей сорбционной емкостью в изученном диапазоне концентраций обладает пенополиуретан.

4. Двухслойный фильтр из пенополиуретана и торфа эффективнее однослойного: больше время защитного действия, выше кинетика с меньшей проскоковой концентрацией.

5. Трехслойный фильтр (пенополиуретан, торф и «Новосорб») снижает концентрацию нефтепродуктов в 40 и более раз, удаляет взвешенные вещества, снижает рН.

Полученные рекомендации позволили разработать проекты (совместно с ООО «Геолайн»), изготовить (совместно с ООО «Металлист»), смонтировать (совместно с ООО «Технострой») и передать в штатную эксплуатацию около 100 ЛОС в водоохранных зонах мурманского участка автодороги М-18 «Кола» [2].

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 240 с.
2. Водный кодекс Российской Федерации. М.: Проспект: КноРус, 2009. 48 с.
3. Графова Е. О., Аюкаев А. И., Веницианов Е. В. Математическое моделирование в исследовании процессов водоочистки. «Сухое» фильтрование // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2009. № 7 (101). С. 18–25.