

УДК 628.34

**\* ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ ЛИВНЕВОГО СТОКА  
ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2011 г. В.М. Мисин, Е.В. Майоров

*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
Москва*

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, очистка ливневого стока, волокнистые хемосорбенты.



**В.М. Мисин**



**Е.В. Майоров**

В статье показана перспективность применения волокнистых хемосорбентов для очистки ливневого стока от ионов токсичных тяжелых металлов. При использовании волокнистых хемосорбентов в лабораторных условиях с применением модельных разбавленных растворов солей железа, меди, цинка, свинца показано уменьшение содержания металлов в водной фазе в 8—42 раза. Установлено, что при обработке волокнистыми хемосорбентами реальных ливневых стоков, отобранных после очистного сооружения «Покровские холмы» (г. Москва), уменьшается содержание железа, цинка, меди, свинца.

### **Введение**

В ливневые стоки крупных городов из различных источников загрязнения попадают тяжелые металлы (чаще всего железо, медь, цинк, свинец, хром, никель). Несмотря на малую концентрацию тяжелых ме-

\* Работа профинансирована грантом Правительства г. Москвы.

таллов в ливневых стоках, суммарное количество тяжелых металлов в стоках может быть очень велико вследствие большого объема ливневых стоков крупных городов. Ливневые стоки попадают в водоемы, частично загрязняя донные отложения рек. Например, по официальным данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды Правительства г. Москвы [1] в водоемы бассейна р. Москвы из ливневых стоков попадает ежегодно до 1 тыс. т тяжелых металлов. Для московских рек приняты величины ПДК для водоемов рыбохозяйственного водопользования. Однако на очистных сооружениях отсутствуют технологии, целенаправленным образом ориентированные на улавливание ионов тяжелых металлов из воды. Применяются только технологии очистки стоков от мусора, взвешенных частиц и нефтепродуктов [2]. По этой причине содержание тяжелых металлов в ливневых стоках г. Москвы часто превышает нормативные величины. Несмотря на то, что технологии очистки ливневых стоков от тяжелых металлов существуют, тем не менее, не применяют сорбенты, направленные на очистку ливневых стоков от тяжелых металлов.

Поэтому важной задачей является выбор сорбента, позволяющего и эффективно понижать концентрацию ионов тяжелых металлов в ливневых стоках. Проведенные исследования изначально были ориентированы на последующее практическое применение полученных результатов. Настоящая работа посвящена выбору наиболее подходящего промышленного сорбента для улавливания ионов тяжелых металлов из ливневых стоков, анализу эффективности использования выбранного сорбента на модельных растворах и исследованию сорбента на реальных ливневых стоках одного из очистных сооружений г. Москвы.

### **Обоснование выбора волокнистых хемосорбентов**

Выбор метода доочистки ливневых стоков от ионов тяжелых металлов очень затруднен, что связано с большим объемом ливневых стоков и, главное, с малой величиной концентрации тяжелых металлов в этих стоках. Авторы считают наиболее перспективным применение специальных сорбентов для дополнительной очистки ливневых стоков от ионов тяжелых металлов при условии сохранения предварительной очистки ливневых стоков от взвешенных веществ и нефтепродуктов, «отравляющих» поверхность любых видов сорбентов. В научно-технической литературе и патентах рассмотрено [2—11] применение самых разнообразных сорбентов для улавливания ионов тяжелых металлов из промышленных и ливневых сточных вод, а также при водоподготовке: активные угли, торф, шунгит, цеолиты, пиролизаты каучуков, ионооб-

менные смолы и др. Однако, все эти сорбенты не ориентированы на целенаправленную работу с ливневыми стоками, содержащими очень малые концентрации тяжелых металлов. Сравнение многочисленных сорбентов, обеспечивающих либо физическую, либо химическую сорбцию, рассматриваемых примесей позволило авторам остановить выбор на волокнистых хемосорбентах по следующим причинам:

- 1) хемосорбенты селективны в отношении к ионам тяжелых металлов;
- 2) волокнистые хемосорбенты для решения данной задачи обладают лучшим комплексом физико-химических и физико-механических свойств по сравнению с гранулированными хемосорбентами;
- 3) возможность эффективного улавливания ионов тяжелых металлов из разбавленных растворов (концентрация менее 40 мг/л), в частности, из ливневых стоков;
- 4) волокнистые хемосорбенты имеют большую скорость сорбции и регенерации.

Действительно, волокнистые хемосорбенты имеют удельную поверхность в 30—100 раз превышающую гранулированные [12, 13]. По этой причине они имеют лучшую динамику сорбции. Поскольку для хемосорбентов сорбция тяжелых металлов из растворов происходит на поверхности сорбентов, то увеличение удельной поверхности приводит к росту числа активных групп на поверхности и, соответственно, сорбционной способности сорбентов, а значит и скорости сорбции. Поэтому на начальной стадии поглощения вредных веществ время сорбции волокнистыми хемосорбентами меньше в 5—10 раз по сравнению с гранулированными за счет увеличения скорости хемосорбции. Кроме того, по сравнению с гранулированными, волокнистые хемосорбенты выдерживают большее количество циклов сорбция-регенерация (в 500—800 раз), обладают повышенным на 25—40 % сроком эксплуатации, имеют меньшее сопротивление фильтрующего слоя [12, 13]. Поэтому, несмотря на более высокую цену, волокнистые хемосорбенты экономически более выгодны, чем гранулированные. Сравнительная экономическая оценка [14] процессов сорбции указанными сорбентами с учетом специфических свойств этих материалов, приведенных выше, их цены показала, что суммарные затраты (сорбенты, фильтры, насосы, КИП, блоки регенерации, энергозатраты и др.) на очистку ливневых стоков от тяжелых металлов до уровня ПДК с помощью волокнистых хемосорбентов будут в 5—10 раз ниже, чем очистка с помощью зернистых хемосорбентов.

Поскольку задачей являлось улавливание катионов металлов, то в качестве сорбентов были выбраны материалы, имеющие группы — СООН: слабокислотный КН-1 и полиамфолит АН-3 в Na-формах.

Величина рН ливневых стоков различных очистных сооружений г. Москвы изменяется незначительно в интервале величин  $\text{pH} = 6,6 \div 8,2$  за длительное время наблюдений. Поэтому применение более дорогих сильнокислотных волокнистых хемосорбентов представлялось авторам нецелесообразным. Выбранные сорбционные материалы выпускаются на опытном производстве ООО «Лирсот». В соответствии с паспортами образцы сорбентов имели следующую статическую обменную емкость (СОЕ): для КН-1 — 4,5, для АН-3 — 2,3 (по основным группам) и 0,9 мг-экв/г (по кислотным группам).

К началу проведения настоящих работ в литературе отсутствовали сведения о применении волокнистых хемосорбентов для очистки ливневых стоков от тяжелых металлов.

### Исследование модельных растворов

Предварительно в лабораторных условиях были исследованы модельные растворы на основе ГСО (государственных стандартных образцов) солей различных металлов ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): растворы индивидуальных солей и растворы смесей указанных металлов. Концентрации растворов имели величины, сопоставимые с величинами концентраций металлов, находящихся в ливневых стоках. Исследования проводили в стеклянной колонке диаметром 20 мм, в которую сверху равномерно подавали исследуемые растворы. Скорость прохождения очищаемого раствора регулировали нижним краном. Сорбент полностью заполнял объем колонки для того, чтобы исключить проскок исследуемого раствора через возможные просветы напрямую в приемную колбу. Во всех экспериментах объем исследуемых растворов составлял 1 л, масса сорбента — 20 г, время пропускания — 30 мин. Начальная концентрация растворов солей Fe, Pb, Zn, Cu составляла, соответственно, 0,990; 0,760; 0,245 и 0,021 мг/л. Содержание тяжелых металлов в пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.139—98 [15]. Эффективность работы сорбентов оценивали по величине кратности уменьшения концентрации металла в растворе до лабораторной колонки и после колонки  $N = [\text{Me}]_{\text{исх}} / [\text{Me}]_{\text{конеч}}$ . Увеличение этой величины должно свидетельствовать об увеличении эффективности работы сорбента.

Полученные результаты лабораторных исследований с применением двух волокнистых хемосорбентов свидетельствовали о высокой эффективности к улавливанию ионов исследованных тяжелых металлов из растворов индивидуальных солей (табл. 1, опыты 1—6). В опытах 7 и 8

**Таблица 1.** Способность волокнистых хемосорбентов к сорбции тяжелых металлов из модельных растворов

№ опыта	Металл	Содержание металла в растворе, мг/л		Марка сорбента	Кратность уменьшения содержания металла, $[Me]_{исх}/[Me]_{конеч}$
		Исходное $[Me]_{исх}$	После очистки $[Me]_{конеч}$		
1	Pb	0,760	0,129	КН-1	5,9
2	Pb	0,760	0,026	АН-3	29,2
3	Zn	0,245	0,026	КН-1	9,4
4	Zn	0,245	0,0455	АН-3	5,4
5	Cu	0,021	0,001	КН-1	21,0
6	Cu	0,021	0,021	АН-3	1,0
7	смесь солей	смесь солей	смесь солей	КН-1	смесь солей
7а	Fe	0,990	0,120	КН-1	8,3
7б	Pb	0,760	0,050	КН-1	15,2
7в	Zn	0,245	0,007	КН-1	35,0
7г	Cu	0,021	0,0005	КН-1	42,0
8	смесь солей	смесь солей	смесь солей	АН-3	смесь солей
8а	Fe	0,990	0,510	АН-3	1,9
8б	Pb	0,760	0,137	АН-3	5,5
8в	Zn	0,245	0,041	АН-3	6,0
8г	Cu	0,021	0,0006	АН-3	35,0

также приведены результаты исследования смесей растворов солей изученных металлов с использованием, соответственно, сорбентов КН-1 и АН-3 в опытах 7а—7г и 8а—8г — величины концентраций соответствующих металлов. Видно, что волокнистые хемосорбенты эффективно улавливают ионы металлов из смесей растворов. Содержание металлов в опытных модельных растворах после их очистки на колонке уменьшилось в 2—42 раза. В целом, способность к улавливанию ионов изученных металлов (индивидуальных растворов и растворов смесей металлов) выше для волокнистого хемосорбента марки КН-1, чем для хемосорбента марки АН-3.

Лишь в опытах с солью свинца наблюдали обратную картину: волокнистый хемосорбент марки АН-3 лучше улавливал ионы свинца, чем волокнистый хемосорбент марки КН-1. Вероятно, это связано с тем, что волокнистый хемосорбент марки АН-3 является полиамфолитом. А в этом случае сорбция ионов свинца может происходить не только по ионообменному механизму, но и по механизму образования координационных соединений [12].

Для растворов индивидуальных солей способность ионов сорбироваться сорбентом КН-1 соответствует ряду: медь > цинк > свинец [3—12]. Но в случае сорбента АН-3 способность ионов сорбироваться имеет обратную последовательность: свинец > цинк > медь. Для растворов смесей солей способность ионов сорбироваться обеими сорбентами образует ряд: медь > цинк > свинец > железо.

Принимая во внимание полученные результаты, а также более низкую цену сорбента КН-1 (на 20—30 %), он был использован для дальнейших лабораторных экспериментов с использованием реальных ливневых стоков одного из очистных сооружений г. Москвы.

### **Исследование сорбции металлов из ливневых стоков очистного сооружения «Покровские холмы» (г. Москва)**

При выборе очистного сооружения, прежде всего, принималась во внимание необходимость проведения испытаний предлагаемой технологии на реальном очистном сооружении. В Москве имеются десятки очистных сооружений в виде прудов-накопителей ливневых стоков или напорных сооружений. Все очистные сооружения имеют определенные инженерно-технологические решения по очистке стоков. Но в стоках практически всех очистных сооружений Москвы присутствуют примеси нефтепродуктов и взвешенных веществ, которые могут «отравлять» поверхность любых применяемых сорбентов, в том числе волокнистых хемосорбентов. Необходимо было подобрать такое очистное сооружение, в стоках которого имелось бы значительное содержание ионов тяжелых металлов и незначительное количество нефтепродуктов и на котором впоследствии было бы возможно устанавливать блок дополнительной очистки стоков от тяжелых металлов. Кроме того, необходимо было исключить возможность попадания залпового сброса в очистное сооружение нефтепродуктов с находящихся рядом предприятий. Из предварительно рассматриваемых трех очистных сооружений было выбрано очистное сооружение напорного типа «Покровские холмы» (рис. 1), отвечающее следующим критериям:

1) концентрация тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Pb) в стоках, выходящих из очистного сооружения, всегда в 6—56 раз превышала концентрацию, устанавливаемую нормативными документами, хотя и менялась в зависимости от времени года и от количества выпадающих осадков;

2) возможен монтаж дополнительного узла очистки стоков на очистном сооружении без нарушения штатного режима работы;

3) возможен отбор проб воды до и после смонтированного узла дополнительной очистки стоков от тяжелых металлов, в том числе в зимнее время;



**Рис. 1.** Очистное сооружение «Покровские холмы».

4) проектом предусмотрена обязательная очистка стоков от взвешенных частиц и, главное, от нефтепродуктов;

5) узел фильтров дополнительной очистки стоков от ионов тяжелых металлов может быть в дальнейшем смонтирован после основных фильтров очистки стоков от взвешенных частиц и от нефтепродуктов.

Был проведен анализ количества примесей в стоке очистного сооружения. Обнаружено, что концентрация взвешенных веществ в стоке незначительно превышала их нормативное содержание,  $pH = 6,8 \div 8,0$ . Это подтверждает правильность выбора марки волокнистого хемосорбента. Однако концентрация нефтепродуктов в стоке после очистного сооружения значительно превышала нормативное содержание, что свидетельствовало о недостаточной очистке стоков (табл. 2).

Лабораторные исследования сорбции волокнистым хемосорбентом КН-1 металлов из стоков очистного сооружения «Покровские холмы» проводили на колонках в соответствии с описанной выше методикой. Образцы для исследований отбирали из стоков на выходе из очистного сооружения после их очистки в соответствии со штатным режимом работы очистного сооружения «Покровские холмы».

**Таблица 2.** Результаты измерения содержания примесей на выходе из очистного сооружения «Покровские холмы»

Наименование загрязняющего вещества	ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения	Дата замера					
		10.03.04	06.04.04	25.05.04	20.06.04	26.07.04	18.08.04
Ион железа (общ.), мг/л	0,100	—	3,070	—	2,900	1,440	1,640
Ион цинка, мг/л	0,010	—	0,560	—	0,570	0,257	0,030
Ион меди, мг/л	0,001	—	0,012	—	0,013	0,034	0,009
Ион свинца, мг/л	0,006	—	0,035	—	0,032	0,014	<0,002
рН	6,5—8,5	7,3	7,8	6,8	8,0	7,8	7,7
Взвешенные вещества, мг/л	10,75	10,25	16,50	13,25	14,12	3,00	15,50
Нефтепродукты, мг/л	0,05	0,096	0,13	0,32	0,27	9,24	0,111

Эффективность работы колонок (Э) и величину кратности уменьшения содержания тяжелых металлов (N) в растворах определяли по формулам, применяемым в ГУП «Мосводосток»:

$$\text{Э} = ([\text{Me}]_{\text{исх}} - [\text{Me}]_{\text{конеч}}) \cdot 100 / [\text{Me}]_{\text{исх}} (\%), \quad (1)$$

$$N = [\text{Me}]_{\text{исх}} / [\text{Me}]_{\text{конеч}}, \quad (2)$$

где  $[\text{Me}]_{\text{исх}}$  — концентрация металла в воде до фильтров с хемосорбентом (после штатной очистки стоков на очистном сооружении), мг/л;  $[\text{Me}]_{\text{конеч}}$  — концентрация металла в воде после фильтров с хемосорбентом, мг/л.

Было обнаружено (табл. 3), как и во всех предыдущих экспериментах, что хуже всего сорбировался ион свинца. Содержание солей железа, цинка, меди, свинца в очищаемых стоках после прохождения через колонну очистки в лабораторных условиях уменьшалось в 4,3; 34,3; 9,7 и 1,1 раз, соответственно. По способности ионов металлов сорбироваться на волокнистом хемосорбенте КН-1 в лабораторных условиях из реальной водной системы ионы металлов образуют ряд:

медь > цинк > железо >> свинец.



**Таблица 3.** Результаты определения на лабораторных колонках сорбционной способности волокнистого хемосорбента марки КН-1 на стоках, выходящих из очистного сооружения «Покровские холмы»

Металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения содержания металлов N	Эффективность работы колонки Э, %
	До колонки с хемосорбентом [Me] <sub>исх</sub>	После колонки с хемосорбентом [Me] <sub>конеч</sub>		
Медь	0,240±0,007	0,007±0,001	34,3	97
Цинк	0,270±0,04	0,028±0,015	9,7	90
Железо	3,630±0,80	0,860±0,36	4,3	77
Свинец	0,009±0,002	0,008±0,002	1,1	11

Необходимо подчеркнуть, что исследованный ливневый сток имел значительную примесь нефтепродуктов и взвесь за счет недостаточной очистки выходящих стоков штатными напорными фильтрами, установленными на очистном сооружении «Покровские холмы» и предназначенными для последовательной очистки стоков от взвеси и от нефтепродуктов. Нефтепродукты «отравляли» поверхность сорбентов, покрывая собой поверхность волокон, блокируя активные группы и уменьшая тем самым их эффективность сорбентов.

Исходя из полученных результатов, волокнистый хемосорбент марки КН-1 был рекомендован для проведения последующих натурных испытаний на очистном сооружении «Покровские холмы» в виде набивки фильтров, предназначенных для дополнительной очистки ливневых стоков от тяжелых металлов.

### Выводы

1. Предложено использовать волокнистые хемосорбенты для целенаправленной конечной очистки поверхностного стока от тяжелых металлов.
2. Экспериментально показано эффективное уменьшение содержания тяжелых металлов в модельных растворах в 2—42 раза для различных металлов.
3. Показана целесообразность применения сорбента марки КН-1 в Na-форме для экспериментов на стоках очистного сооружения.
4. В лабораторных условиях на стоках, взятых после очистного сооружения «Покровские холмы», показано уменьшение содержания в них железа, меди, цинка, свинца соответственно в 4,3; 34,3; 9,7 и 1,1 раз.

Авторы благодарят сотрудников аккредитованной Лаборатории аналитического контроля ГУП «Мосводосток» Департамента ЖКХ и благоустройства Правительства г. Москвы за проведенные анализы содержания тяжелых металлов в исследуемых растворах, а также Правительство г. Москвы за финансирование данной работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Отставникова Н.К., Курмакаев В.А., Гребенникова Л.А., Малаховская Т.В., Ширяева И.А.* О состоянии природоохранной деятельности на предприятиях и иных объектах г. Москвы по результатам государственного контроля Москомприроды в 1997 г. // Экологический вестник Москвы. 1998. № 1—3. С. 115—131.
2. *Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б., Ииханян К.Р. и др.* Разработка и внедрение водоочистных комплексов поверхностного стока // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 3. С. 25—29.
3. *Плеханов К.А., Рудой Г.Н., Суворов А.Л. и др.* Использование торфяных сорбентов для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов // Ресурсосберегающие технологии. 2004. № 18. С. 11—15.
4. *Лукашевич О.Д., Усова Н.Т.* Изучение адсорбционных свойств шунгитовых фильтрующих материалов // Вода и экология. Проблемы и решения. 2004. № 3. С. 15—18.
5. *Брингс Б.* Технологические схемы ионообменной очистки воды // Экология производства. 2004. № 4. С. 55—61.
6. *Храменков С.В., Никитин А.Н., Блохин А.И., Кенеман Ф.Е.* Сорбционная очистка воды для питьевого водоснабжения Москвы // Экология и промышленность России. 1999. № 5. С. 17—22.
7. *Воропанова Л.А., Рубановская С.Г.* Извлечение тяжелых металлов из промышленных сточных вод бентонитовой глиной // Экология и промышленность России. 1999. № 1. С. 44—47.
8. *Шевченко Т.В., Мандзий М.Р., Тарасова Ю.В.* Очистка водных растворов нетрадиционными сорбентами // Экология и промышленность России. 2003. № 1. С. 26—28.
9. *Тиньгаева Е.А., Зильберман М.В.* Гальваношламы — сырье для получения неорганических ионообменных материалов // Экология и промышленность России. 2005. № 11. С. 16—17.
10. *Швецов В.Н., Верецагина Л.М.* Сорбционная технология очистки производственных и поверхностно-ливневых стоков // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 6. С. 34—36.
11. *Пальдяева Н.П., Малинина И.В., Вайсфельд Б.А., Пальгунов П.П., Варюшина Г.П.* Очистка ливневых сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 1999. № 8. С. 5—7.
12. *Зверев М.П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 191 с.
13. *Аширов А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 293 с.
14. Применение промышленных волокнистых хемосорбентов для очистки водной среды от ионов тяжелых металлов // Отчет о НИР / ИБХФ РАН, рук. В.М. Мисин. Москва, 2005.

15. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.139—98. М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 2004. 21 с.

**Сведения об авторах:**

Мисин Вячеслав Михайлович, д. х. н., заведующий лабораторией, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4; e-mail: misin@sky.chph.ras.ru

Майоров Евгений Владиленович, научный сотрудник, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, e-mail: sal@deom.chph.ras.ru