

# ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ЛИВНЕВЫХ СТОЧНЫХ ВОД с урбанизированных ТЕРРИТОРИЙ с применением модифицированных **ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ**

**Рассматриваются проблемы улучшения технологии тонкой очистки ливневых сточных вод от взвешенных частиц, нефтепродуктов, солей тяжелых металлов и других примесей. Помимо отстаивания, фильтрации и адсорбции на активном угле предлагается очистка путем пропускания воды через полимерный сорбент с гидразидными группами. Вода после очистки отвечает международным нормативам.**

## Введение

**К**рупной труднорешаемой экологической проблемой является очистка ливневых сточных вод (дождевых, талых, мочных), образующихся на урбанизированных территориях (в том числе в промышленной зоне Нижневолжского региона), которые в подавляющем большинстве случаев имеют высокую степень загрязненности углеводородами и другими нефтепродуктами, механическими примесями, растворимыми минеральными и поверхностно-активными веществами и т.д., имеющими естественное (осадки), а также технологическое происхождение, связанное с ремонтными работами, промывкой и мойкой оборудования, аппаратов, автотранспорта и т.п. Отдельные подходы к частичному решению этой проблемы выборочно рассмотрены в работах [1-3]. В то же время, указанная выше категория воды, относимая к так называемому, неорганизованному сбросу, во многих случаях никак не очищается, а существующие технологии в полном объеме не в состоянии решить проблему водоочистки и обеспечить выполнение современных экологических нормативов подготовки воды к сбросу в канализацию, либо для использования в оборотном режиме. Здесь постоянно требуются нововведения и актуальные технические решения.

**Е.В. Дербишер\***,  
кандидат химических наук, доцент, старший преподаватель кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» Волгоградского государственного технического университета

**Е.В. Овдиенко**,  
аспирант кафедры «Технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов» Волгоградского государственного технического университета



## Материалы и методы исследования

**П**ри обрисовке проблемы и постановке эксперимента мы учитывали в первую очередь то, что при решении задач водоочистки необходимо ориентироваться на российские и международные стандарты, выдержки из которых приведены в *табл. 1*. Затем наше внимание сосредотачивалось на основных технико-технологических проблемах доведения качества воды до международных требований (*табл. 1*). В мире эти требования утверждены ЕС, а затем приняты с адаптацией другими странами. В России с 1 января 2002 г. действуют «Санитарные правила и нормативы СанПин 2.1.4.1074-01». Величина, указанная в скобках, устанавливается по указанию Главного государственного санитарного врача. В контексте сказанного выделим следующее: 1. Особенностью ливневого стока является многокомпонентность, значительные коле-

\* Адрес для корреспонденции: [derbisher2@vstu.ru](mailto:derbisher2@vstu.ru)

**Таблица 1**

Требования к качеству питьевой воды, рекомендуемые Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), Европейским Сообществом (ЕС) и Госкомсанэпиднадзором России (СанПиН)

Показатели	СанПиН 2.1.4.1074-01				ВОЗ	USEPA	ЕС
	Ед измерения	Нормативы ПДК, не более	Показатель вредности	Класс опасности			
Водородный показатель	ед рН	В пределах 6–9	–	–	–	6,5–8,5	6,5–8,5
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500)	–	–	1000	500	1500
Жесткость общая	мг–экв/л	7,0 (10)	–	–	–	–	1,2
Окисляемость перманганатная	мгО <sub>2</sub> /л	5,0	–	–	–	–	5,0
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1	–	–	–	–	–
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5	–	–	–	–	–
Фенольный индекс	мг/л	0,25	–	–	–	–	–
Щелочность	мг НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> /л	–	–	–	–	–	30
<b>Неорганические вещества</b>							
Алюминий (Al <sup>3+</sup> )	мг/л	0,5	с.-т.	2	0,2	0,2	0,2
Азот аммонийный	мг/л	2,0	с.-т.	3	1,5	–	0,5
Асбест	млн.волокон/л	–	–	–	–	7,0	–
Барий (Ba <sup>2+</sup> )	мг/л	0,1	с.-т	2	0,7	2,0	0,1
Бериллий (Be <sup>2+</sup> )	мг/л	0,0002	с.-т	1	–	0,004	–
Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5	с.-т	2	0,3	–	1,0
Ванадий (V)	мг/л	0,1	с.-т	3	0,1	–	–
Висмут (Bi)	мг/л	0,1	с.-т.	2	0,1	–	–
Железо (Fe суммарно)	мг/л	0,3 (1,0)	орг	3	0,3	0,3	0,2
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2	0,003	0,005	0,005
Калий (K <sup>+</sup> )	мг/л	–	–	–	–	–	12,0
Кальций (Ca <sup>2+</sup> )	мг/л	–	–	–	–	–	100,0
Кобальт (Co)	мг/л	0,1	с.-т.	2	–	–	–
Кремний (Si)	мг/л	10,0	с.-т.	2	–	–	–
Магний (Mg <sup>2+</sup> )	мг/л	–	с.-т	–	–	–	50,0
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5)	орг.	3	0,5 (0,1)	0,05	0,05
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0	орг	3	2,0 (1,0)	1,0–1,3	2,0
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т	2	0,07	–	–
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т	2	0,01	0,05	0,01
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т	3	–	–	–
Нитраты (по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мг/л	45	с.-т	3	50,0	44,0	50,0
Нитриты (по NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	мг/л	3,0	–	2	3,0	3,5	0,5
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	с.-т	1	0,001	0,002	0,001
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	с.-т	2	0,01	0,015	0,01
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	с.-т	2	0,01	0,05	0,01
Серебро (Ag <sup>+</sup> )	мг/л	0,05	–	2	–	0,1	0,01
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	мг/л	0,03	орг	4	0,05	–	–
Стронций (Sr <sup>2+</sup> )	мг/л	7,0	орг	2	–	*	–
Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	мг/л	500	орг	4	250,0	250,0	250,0
Фториды (F) для климатических районов I и II	мг/л	1,5–1,2	с.-т.	22	1,5	2,0–4,0	1,5
Хлориды (Cl <sup>-</sup> )	мг/л	350	орг	4	250,0	250,0	250,0
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	мг/л	0,5	с.-т	3	–	0,1	–
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	мг/л	0,05	с.-т	3	0,05	(всего)	0,05
Цианиды (CN <sup>-</sup> )	мг/л	0,035	с.-т	2	0,07	0,2	0,05
Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	мг/л	5,0	орг	3	3,0	5,0	5,0

Примечание: с.-т. – санитарно–технологический; орг. – органолептический

бания содержания компонентов в зависимости от факторов загрязнений, сезонности и интенсивности природных осадков (пример усредненного состава дан в *табл. 2*).

2. Повышенное содержание нерастворимых (взвешенных) частиц различной природы и размера.

3. Состав и объем составляющей мочной воды тесно связан с объемом и характером работ и чаще всего вода имеет повышенное содержание органических веществ и нефтепродуктов.

4. Постоянно присутствуют серьезные экономические и технические препятствия при реализации организованного сбора и качественной переработки воды с урбанизированных территорий.

Как видно из данных *табл. 2*, содержание органических веществ больше всего в мочных водах, концентрации солей значительно колеблются, а нерастворимые частицы, как это указано выше, имеют расширенный диапазон значений по дисперсному составу во всех случаях. Как установлено в наших и других [1-4] исследованиях, основное количество нерастворимых примесей – это мелкодисперсные пылевидные частицы.

В зависимости от состава стока и его количества для последующей очистки и утилизации в современной международной практике проектирования рекомендуется предусматривать многоступенчатую технологию,

**В.Е. Дербишер,**  
доктор  
химических наук,  
профессор кафедры  
«Технологии  
высокомолекулярных  
и волоконистых  
материалов»  
Волгоградского  
государственного  
технического  
университета

включая механическую, физико-химическую и значительно реже химическую (реагентную) обработку [1], а в случае форс-мажора закладывать в проекты и практику обводные и резервные линии. В качестве основных процессов в них используются отстаивание, фильтрование, коагуляция, флотация, сорбция. В качестве аппаратов в разных вариантах кроме прочих применяют:

- ◆ Пескоуловители (для удаления из воды крупных минеральных примесей);
- ◆ Гравитационные отстойники (для удаления нефтепродуктов и взвешенных веществ);
- ◆ Фильтры (плавающие, песчано-гравийные и т.п.);
- ◆ Сорбционные фильтры (на основе древесных и каменных активированных углей и неорганических и органических (полимерных) сорбентов).

Следует также учесть, что современные действующие очистные сооружения, предназначенные для очистки ливневых сточных вод, образующихся на территории промышленной зоны, представляет собой сложные инженерные сооружения, работающие как в непрерывном, так и периодическом режиме. При этом происходит постоянное повышение требований к качеству очистки, производительности оборудования, надежности в эксплуатации, удобстве в ремонте. Узким местом остается производительность систем (от 1,8 до 72,0 м<sup>3</sup>/час и более). В большинстве случаев эти системы специализированы и не справляются с очисткой сточных вод иного, чем предусмотрено, состава, содержащих, например, одновременно минеральные примеси, нефтепродукты, механически и химически стабильные эмульсии и т.д. Можно указать, например, что сепаратор нефтепродуктов не предназначен для устранения растворенных или мылообразных масел и жиров растительного, животного или другого происхождения и т.д.

Поэтому в зависимости от концентрации загрязнений и характера загрязняющих веществ на входе и на их выходе из очистных сооружений часто возникает необходимость создавать профильно-ориентированные установки для очистки ливневых стоков. При превышении допустимого расхода стоков во время дождя или форс-мажорных обстоятельствах необходимо запускать резервную (если она есть) линию.

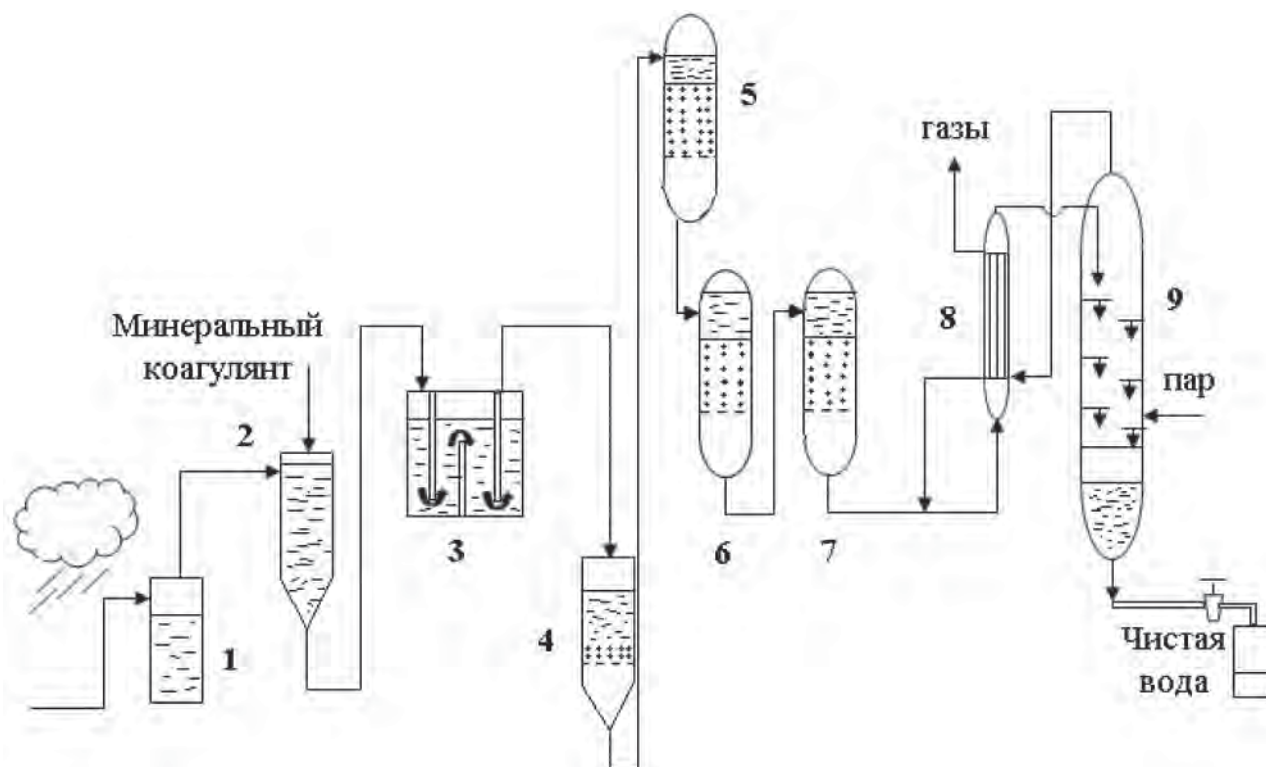
Из сказанного следует, что важным способом повышения степени очистки сточных вод является введение такой дополнительной ступени их обработки (третичной очистки, доочистки, тонкой очистки), которая доводила бы содержание загрязнений до указанных в *табл. 1* нормативов. Для этих целей можно,

### Таблица 2

Усредненный выборочный состав ливневых стоков с территорий предприятий Волгоградского региона (период март–август 2009 г.)

Показатели	Концентрация загрязняющих веществ, мг/л		
	Дождевых	Талых	Мочных
БПК <sub>полн</sub>	40-1400	200-690	100-400
Взвешенные вещества	200-15000	900-18000	200-6000
Медь	0,03-0,45	0,45-0,85	0,03-0,45
Нефтепродукты и органические вещества	26-90	10-150	110-350
pH 4,0-9,3	5,3-8,7	7,5-8,2	7,0-7,8
Ртуть	0,001-0,003	0,001-0,005	0,001-0,05
Свинец	0,03-0,104	0,15-2,0	0,7-4,0
Сульфаты	90-250	180-540	150-420
Фосфор	0,2-70	1,0-60	0,2-0,7
Хлориды	50-20000	250-25000	20-400
Хром (IV)	0,035-0,29	0,15-0,35	0,002-0,5
Цинк	0.2-1.03	1.6-7.0	0.1-3.5





**Рис. 1.** Схема очистки ливневых сточных вод  
1 – грубый отстойник; 2 – смеситель коагулянта; 3 – коагуляционный отстойник; 4 – механический фильтр; 5 – фильтр с активированным углем; 6 – катионитный фильтр; 7 – анионитный фильтр; 8 – теплообменник; 9 – деаэратор.

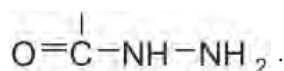
в частности, задействовать скорые фильтры и фильтрующие установки, использующие активированные угли и полимерные (особенно новые) сорбенты.

Примерная модифицированная схема очистки ливневых сточных вод, обеспечивающая, с учетом сказанного, необходимые параметры очистки, представлена на *рис. 1*.

В ней могут быть предусмотрены следующие основные операции:

Осветление в грубых (1) и коагуляционных (2) отстойниках, фильтрование через зернистый материал (4), удаление нефтепродуктов (5) и солей методом ионного обмена (6, 7), дегазацию (9) и другие процессы

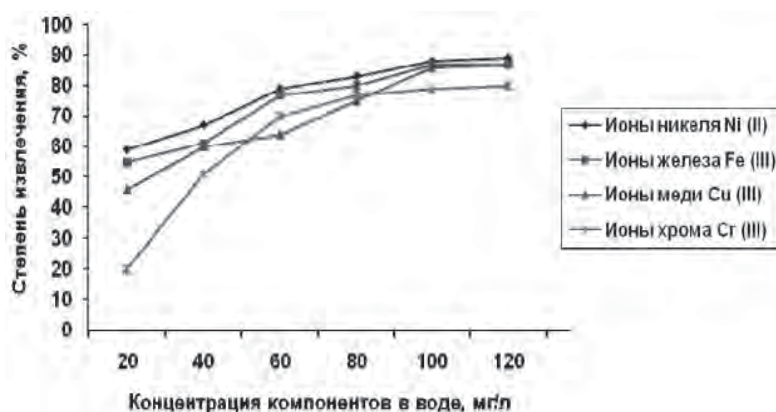
Учитывая многообразие, можно также после маслосборного устройства поставить два фильтра – один, например, заполненный активированным углем, другой – полимерным сорбентом



В рамках рассматриваемого, полезного, на наш взгляд, технического решения мы предлагаем в фильтре (7) в качестве полимерного сорбента применить полимерные материалы с гидразидными группами (ГПКК), которые изучались как нами, так и другими исследо-

вателями [5-8]. Из ГПКК можно изготовить гранулы размером 0,5-3,0 мм или волокнистый материал (нетканое полотно, ватоподобный материал и др.) и использовать для комплексного удаления из воды ионов металлов переменной валентности и неорганические кислоты:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и т.д. При этом преимущество ГПКК состоит в том, что они работают в широком диапазоне концентраций указанных загрязнений в воде (60-100 мг/л) (*рис. 2*).

Для проверки степени очистки в фильтрах 5, 6, 7 (*рис. 1*) ГПКК использовалась пилотная установка, в которой последовательно были установлены фильтры с активированным углем (БАУ-МФ), катионитом КФ-2



**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения (%) ионов металлов переменной валентности полимерным сорбентом с гидразидными группами от исходной концентрации загрязнителей в очищаемой воде.

**Таблица 3**

Содержание основных загрязняющих веществ в дождевом сливе после очистки

Загрязнители*	Единица измерения	Содержание	
		в сливе	после очистки
Взвешенные вещества	мг/л	12300	0,00
БПК <sub>5</sub>	мг О <sub>2</sub> /л	1120	0,02
Медь	мг/л	0,42	20
Азот аммоний	мг/л	3,2	2,0
СПАВ	мг/л	0,8	0,001
Нефтепродукты и другие органические вещества	мг/л	86	0,001
Железо суммарно	мг/л	0,96	0,30

\*БПК<sub>5</sub> – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток, необходимая для окисления органических соединений в воде;  
СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества.

и ГПКК, а в качестве загрязненной воды применялся дождевой отлив, взятый с территории одного из химических предприятий Нижневолжского региона в разгар лета с примерным составом, приведенным в *табл. 2*. Результаты очистки (нормативы рассмотрены в работе [9], см. также *табл. 1*) приведены в *табл. 3*.

## Результаты и их обсуждение

**Р**ассмотрим технико-технологическое воплощение описанных вариантов и предложений. В качестве конкретных установок можно рекомендовать модифицированные установки типа УОЛВ – (1-10), УОЛВ – (2-15) К, при этом в схеме очистки воды с использованием ГПКК (*рис. 1*) можно реализовать следующие операции:

- механическую очистку путем отстаивания (1, 3), фильтрации (4) и усреднение воды;
- отделение нефтемаслопродуктов путем отстаивания (3) и адсорбции на активированном угле (5);
- химическую адсорбцию последовательно на катионите (6), анионите (7) и ГПКК.

В принципе, можно менять расположение фильтров – адсорберов (5, 6, 7): здесь многое зависит от состава сточных вод, вида, крупности и марки угольного сорбента и ионитов, скорости потока и других факторов. Можно также дополнительно модифицировать схему очистки, если, например, совместить функции активированного угля и ГПКК или при небольшом объеме воды – угля, катионита и анионита в одном фильтре. При необходимости перед сооружениями биологической очистки (если таковые име-

ются) можно поставить насыпные фильтры, наполненные полимерным сорбентом с диаметром зерен 3-5 мм. Или возможно установить адсорбер с псевдооживленным слоем сорбента с диаметром зерен 0,5-1 мм. При не очень большом объеме стоков и еще более глубокой очистке сточных вод для возврата их с систему оборотного водоснабжения можно применить дополнительно аппараты с мешалкой и намывные фильтры с крупностью зерен сорбента 0,1 мм и менее. Отметим также, что среди предложений рынка оборудования водоочистки достаточно удобным и дешевым в рамках рассматриваемых предложений является насыпной фильтр с неподвижным слоем сорбента. Скорость фильтрования в нем зависит от концентрации растворенных в воде веществ и может составлять от 1 до 6 м<sup>3</sup>/ч; крупность зерен сорбента – 1,5-5,0 мм, направление фильтрования жидкости – снизу вверх, для равномерного заполнения сечения колонны жидкостью и вытеснения газовоздушных пузырьков при контроле качества очистки.

В фильтре слой сорбента помещается на беспровальную решетку с отверстиями диаметром 5-10 мм и шагом 10-20 мм, на которую также укладывается поддерживающий слой мелкого щебня и крупного гравия высотой 350-450 мм, защищающий зерна сорбента от проваливания в прорешеточное пространство и дающий возможность равномерного распределения потока жидкости по сечению. Для предотвращения выноса сверху слой сорбента необходимо закрывать, сначала слоем гравия, затем слоем щебня и решеткой. Это не выходит за рамки обычных технологий.

Пилотные испытания предлагаемой технологии дали хорошие результаты (*табл. 2*), а вода после очистки практически отвечала нормативам, предъявляемым к питьевой воде (*табл. 1*).

## Заключение

**Т**аким образом, предлагаемый модифицированный вариант технологической схемы водоочистки и использование ГПКК может обеспечить следующее:

- очищать воду с неустойчивым в некоторых пределах составом загрязняющих веществ;
- учет режима и количества образования сточной воды;
- мобильную модульную схему очистки, адаптируемую к изменяющимся условиям очистки и потребительским нуждам;
- доведение содержания примесей до прогрессивных санитарных норм (*табл. 1*) и даже оборотного использования очищенной воды.

## Литература

1. Дикаревский В.С. Отведение и очистка поверхностных сточных вод / Дикаревский В.С., Курганов А.М., Нечаев АП., Алексеев М.И. // Л.: Стройиздат, 1990. 224 с.
2. Овдиенко Е.Н. Проблемы усовершенствования очистки ливневых сточных вод, образующихся на территории промышленных предприятий / Е.Н. Овдиенко, Е.В. Дербишер, И.В. Шипко, В.Е. Дербишер // Современные наукоемкие технологии 2007. № 8. С. 95-96.
3. Иванов В.В. Характеристика осадка промышленно-ливневого стока Москвы /Иванов В.В., Кочуров А.В., Юсфин В.С., Мустафин ХМ., Кондрашов А.Н., Воронов В.И.// Водоснабжение и санитарная техника.1997. № 9. С. 13-17.
4. Гандурина Л.В. Интенсификация очистки промышленно-ливневых вод на Угрешских очистных сооружениях /Гандурина Л.В., Буцуева ЛН., Штондина Л.В., Меншутин Ю.А., Фомичева Е.В., Воронов В.И. //Водоснабжение и санитарная техника. 2004. № 5. С. 14-18.
5. Борисенко З.Б. Способ очистки сточных вод от никеля/Борисенко З.Б., Мубаракшин

## Ключевые слова:

сорбенты,  
водоочистка,  
экология

- Г.М., Кирпиченко Т.Р., Сычева Н.А., Смирнов АП., Носиков В.И., Платонов ГА.//Авт. Свид-во СССР 1623970, Кл.С02F1/42.– 1987; Бюлл № 4.1991.
6. Пат. 2169156 РФ, МПК 7 С 08 F 8/30, 20/60, В 01 J 39/18, С 02 F 1/42 Способ получения гидразида полиметакриловой кислоты/ В.Е. Дербишер, Т.И. Даниленко, Е.В. Дербишер, В.В. Коледов, Т.Ф. Морозенко; ВолгГТУ. 2001.
  7. Пат. 2190454 РФ, МПК 7В 01 D 39/06, В01 J39/08,С03 25/28 Ионообменный фильтровальный материал/В.Е. Дербишер, Т.И. Морозенко, Е.В. Коннова (ЕВ. Дербишер), Т.Ф. Морозенко, М.В. Дербишер; ВолгГТУ. 2002.
  8. Дербишер ВЕ. Гидразиды поликарбоновых кислот – пластификаторы цементных композиций/В.Е. Дербишер, Г.А. Мельницкий, В.В. Кузнецов//Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1981. № 9. С. 1131-1134.
  9. Квашин ЮА. Отведение ливневых сточных вод с территории промышленного предприятия//Экология производства. 2006. № 12. С. 19-22.



E.V. Derbisher, E.V. Ovdienko, V.E. Derbisher

## MODIFIED SORBENT APPLICATION FOR STORM WASTE WATER PURIFICATION

Some aspects of storm waste water purification from suspended particles, oil products, heavy metal salts and other additives are discussed. Besides settlement, filtration and activated carbon adsorption, water

transmission through polymer sorbent with hydrazide groups has been offered. Purified water meets the international standards for drinking water.

**Key words:** adsorbents, water treatment, ecology