

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ из городских поверхностных стоков с использованием волокнистых хемосорбционных **МАТЕРИАЛОВ**

Описаны условия проведения натурных испытаний на московском очистном сооружении сконструированных и изготовленных сорбционных фильтров. Показана эффективность применения фильтров, заполненных волокнистыми хемосорбентами, для очистки реальных городских поверхностных стоков от тяжелых металлов.

Введение

В работе [1] обоснована целесообразность применения волокнистых хемосорбентов для улавливания тяжелых металлов (ТМ) из городских поверхностных стоков. На модельных растворах индивидуальных солей и их смесей [1], а также на реальных стоках, отобранных после прохождения очистного сооружения «Покровские холмы» [2], была исследована способность волокнистых хемосорбентов марок ВИОН АН-1 и КН-3 для улавливания ионов ТМ (железо, медь, цинк, свинец). Полученные результаты позволили рекомендовать волокнистый хемосорбент марки КН-1 в Na-форме в качестве хемосорбента при изготовлении фильтров дополнительной очистки поверхностных стоков от ТМ.

Настоящая работа посвящена разработке, изготовлению, монтажу и натурным испытаниям экспериментальных образцов фильтров на реальных поверхностных стоках московского очистного сооружения «Покровские холмы». Контроль над эффективностью работы фильтров осуществляли путем замера концентраций железа, меди, цинка, свинца.

Результаты и их обсуждение

Разработка и согласование технологической схемы дополнительного узла очистки

Очистное сооружение напорного типа «Покровские холмы» является сооружением,

В.М. Мисин*,
доктор химических наук, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Е.В. Майоров,
научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук



предназначенным для локальной очистки городского поверхностного стока от плавающего мусора, взвешенных веществ и нефтепродуктов. Проектом этих сооружений предусмотрена многоступенчатая схема очистки (рис. 1).

1. Сточная вода поступает в приемный канал, оборудованный мусорозадерживающей корзиной, и далее в камеру грубой очистки.
2. Осветленный поток воды переливается через водослив в распределяющую емкость для дополнительного отстаивания воды. Далее вода подается насосом № 1 на фильтровальную станцию глубокой очистки, оборудованную напорными фильтрами.
3. Напорные фильтры I ступени заполнены войлокоподобным фильтрующим материалом (дорнит), задерживающим взвешенные вещества.
4. Напорные фильтры II ступени заполнены активированным углем марки АГ-3, задерживающим, прежде всего, нефтепродукты.

* Адрес для корреспонденции: misin@sky.chph.ras.ru

5. Резервные напорные фильтры 1–4 не заполнены какими-либо материалами и собраны системой трубопроводов и вентилей в единый узел.

Целевая очистка от ТМ не предусмотрена. Очищенные сточные воды, прошедшие многоступенчатую фильтрацию, сбрасываются в подводящий коллектор и далее в р. Химка. Степень загрязненности воды, прошедшей через очистное сооружение «Покровские холмы», показана в табл. 1 и отражает

реальные условия, в которых должны работать фильтры, удерживающие ТМ. Было обнаружено превышение фактического содержания ионов различных ТМ по сравнению ПДК в 6–57 раз за полугодовой отрезок времени.

Концентрация взвешенных веществ могла превышать нормативное содержание в 1,7 раза, а концентрация нефтепродуктов в 6–180 раз. Замеряемые параметры имели объяснимые максимальные отклонения от величин

Рис. 1. Технологическая схема напорного очистного сооружения «Покровские холмы». ↓

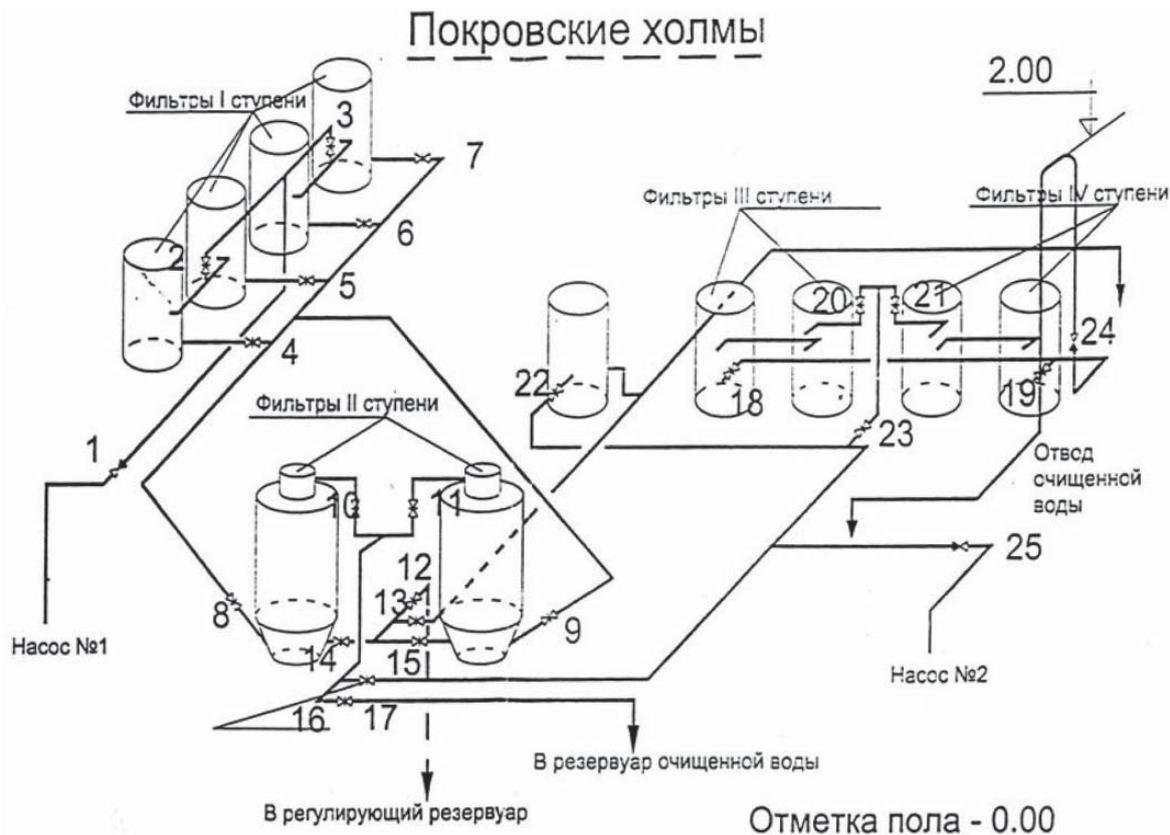


Таблица 1

Результаты измерения содержания примесей на выходе из очистного сооружения «Покровские холмы» в 2004 г. до установки на нём фильтра дополнительной очистки стоков

№ п/п	Содержание примесей или показатель	ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения	Месяц проведения замера					
			Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август
1	Ион железа (общ.), мг/л	0,100	-	3,070	-	2,900	1,440	1,640
2	Ион цинка, мг/л	0,010	-	0,560	-	0,570	0,257	0,030
3	Ион меди, мг/л	0,001	-	0,012	-	0,013	0,034	0,009
4	Ион свинца, мг/л	0,006	-	0,035	-	0,032	0,014	<0,002
5	pH	6,5 - 8,5	7,3	7,8	6,8	8,0	7,8	7,7
6	Взвешенные вещества, мг/л	10,75	10,25	16,50	13,25	14,12	3,00	15,50
7	Нефтепродукты, мг/л	0,05	0,096	0,13	0,32	0,27	9,24	0,111

Примечание: прочерк означает отсутствие измерений.

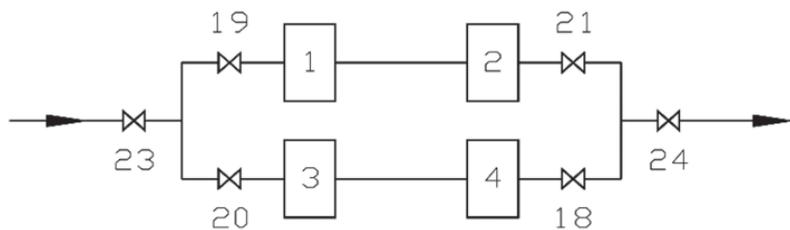


Рис. 2. Схема монтажа дополнительных фильтров очистки городских поверхностных стоков от ТМ.

ПДК в месяцы, обеспечивающие наибольшее поступление поверхностных городских стоков (весеннее снеготаяние и летние обильные дожди).

Экспериментальные образцы фильтров необходимо было включить в штатную цепь очистки сточных вод, предварительно прошедших последовательную очистку от мусора, взвеси и нефтепродуктов. С учетом имеющихся внутренних технологических коммуникаций в закрытом ограниченном помещении очистного сооружения был подготовлен проект технологической схемы узла дополнительной очистки стоков, в котором экспериментальные образцы фильтров монтировали на месте напорных фильтров 1–4 в виде единого узла дополнительной очистки стоков. В таком узле возможно комбинировать как последовательный, так и параллельный монтаж разрабатываемых фильтров (рис. 2).

Предложенная схема давала возможность:

- монтировать фильтры дополнительной очистки на отбираемой части стоков, выходящей из очистного сооружения, в параллельном и/или последовательном режимах на одном или двух параллельных участках технологической схемы;
- проводить монтаж и демонтаж разработанных фильтров без применения специальных сложных механизмов и устройств;
- не нарушать штатный режим работы очистного сооружения при монтаже и демонтаже фильтров дополнительной очистки;
- отбирать пробы воды до и после прохождения фильтров дополнительной очистки.

Принимая во внимание выше сказанное, экспериментальные образцы фильтров могли иметь лишь небольшие размеры. Следует отметить, что, например, штатный узел очистки стоков от нефтепродуктов представляет собой большой угольный фильтр диаметром примерно 200 см и высотой около 250 см.

Все виды конструкторских и монтажных работ, проведение натурных испытаний на очистном сооружении «Покровские холмы» были согласованы с ЛОГМ ГУП «Мосводосток», эксплуатирующим это очистное сооружение.

Разработка, изготовление и монтаж экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки

Для улавливания ионов металлов необходимо длительное взаимодействие очищаемой жидкости с поверхностью очищающего материала (хемосорбента), содержащего в себе вакансии для ионообменного процесса, что было учтено при разработке экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки. Кроме того, были учтены выше перечисленные требования, обеспечивающие изготовление фильтров необходимых размеров, а также их монтаж и демонтаж на очистном сооружении, в частности, заданные габаритные и присоединительные размеры.

Применяемая на очистном сооружении «Покровские холмы» технология делала необходимым изготовление фильтра дополнительной очистки в виде герметично закрытой емкости, через которую принудительно прокачивается очищаемая жидкость и которая смонтирована на выходном патрубке очистного сооружения. Всего было разработано и изготовлено три группы экспериментальных образцов фильтров, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. Фильтры всех трех групп имели одинаковые наружные корпуса следующих размеров: наружный диаметр - 30 см, высота - 100 см. Между собой фильтры отличались устройством внутренней части и способом загрузки хемосорбента.

Первая группа фильтров – фильтры цилиндрической формы с радиальным током очищаемой жидкости от периферии цилиндра к его оси, где располагается перфорированный трубчатый коллектор для сбора очищенной жидкости. Хемосорбент в виде нетканого полотна, ширина которого равна высоте цилиндра, наматывается на трубчатый коллектор до полного заполнения цилиндрической полости.

Вторая группа фильтров – фильтры с осевым током очищаемой жидкости от одного основания цилиндра к другому, где располагается приёмная горловина с сеткой, предотвращающей движение хемосорбента под напором очищаемой жидкости. Скрученный в бескаркасный рулон нетканого полотна занимает весь объем цилиндрической полости.

Третья группа фильтров представляет собой фильтры 2-й группы, отличающихся лишь тем, что полотно скручивается в рулон с равномерно распределёнными элементами, создающими осевую жесткость и предотвращающими уплотнение хемосорбента под напором очищаемой воды.

Поскольку все описанные конструкции удовлетворяли разработанным требованиям, их монтаж не представлял трудностей.

Уже после окончания работ по испытанию экспериментальных образцов фильтров авторам удалось создать конструкцию, увеличивающую эффективность очистки водных стоков от ТМ при минимуме энергетических затрат на эту очистку [3].

Проведение натурных испытаний и оценка эффективности работы фильтров дополнительной очистки стоков

Испытанию по оценке эффективности удержания ТМ подвергали только фильтры групп 1 и 3. Во всех случаях отбирали пробы воды, прошедшей очистку от мусора, взвеси и нефтепродуктов и еще не попавшей в экспериментальный образец фильтров, а также воды, прошедшей очистку в этом фильтре. Эффективность работы различных фильтров узла очистки сравнивали по следующему критерию, принятому ГУП «Мосводосток»:

$$\mathcal{E} = \frac{([Me]_{исх.} - [Me]_{конеч.})}{[Me]_{исх.}} \cdot 100, [\%]$$

Где: $[Me]_{исх.}$ - концентрация металла в воде, прошедшей штатную очистку на очистном сооружении, но не попавшую в фильтр с хемосорбентом;

$[Me]_{конеч.}$ - концентрация металла в воде после фильтров с хемосорбентом.

Содержание ТМ в пробах определяли в лаборатории аналитического контроля ГУП «Мосводосток» в соответствии с [4] с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 3300 с пламенным атомизатором производства фирмы «Perkin-Elmer». Анализы были проведены аккредитованной Лабораторией аналитического контроля ГУП «Мосводосток».

В первой серии испытаний в штатную цепь очистки сточных вод подключали два одинаковых фильтра группы 1, соединенных

Ключевые слова:

очистка городских
поверхностных
стоков,
тяжелые металлы,
волокнистые
хемосорбенты

параллельно (1, 3 на *рис. 2*). Испытания проводили в сентябре - в период поступления большого количества сточных вод в очистное сооружение. Пробы отбирали через 7 дней после ввода исследуемых фильтров в цикл очистки сооружения «Покровские холмы». Этого времени было достаточно для того, чтобы из трубопроводов, всех фильтров и узлов очистки исчезли воздушные пробки и застойные зоны, а также для того, чтобы узел дополнительной очистки стоков пришел в устойчивый гидродинамический режим работы. Результаты измерений представлены в *табл. 2*.

Видно, что находящийся после угольного сорбента волокнистый хемосорбент улавливает дополнительное количество ТМ из сточных вод на выходе из очистного сооружения. Содержание железа, меди и цинка уменьшилось, соответственно, на 16,7, 33,3 и 10,3 %. В проведенном эксперименте в пределах ошибки измерений не удалось обнаружить уменьшение содержания в воде свинца. По-видимому, эффект уменьшения содержания свинца в сточных водах отсутствует из-за его малого содержания в стоках. Этот эффект трудно регистрируется по причине больших ошибок измерения при малых концентрациях этого металла в стоках [4].

Полученные результаты свидетельствовали о необходимости увеличения эффективности работы фильтров, содержащих волокнистый хемосорбент, что требовало применение более значительного объема фильтра. Действительно, путь прохождения раствора в фильтре первоначальной конструкции менее 15 см. Для сравнения, путь, проходимый жидкостью через угольный фильтр, составляет 250 см. Однако существовали вышеуказанные принципиальные ограничения по выбору размеров и формы конструкции фильтров. Поэтому предлагаемые конструктивные изменения должны были касаться лишь внутренней части фильтров дополнительной очистки поверхностных стоков. С этой целью была изготовлена и испытана вторая группа фильтров.

Однако оказалось, что через 15-17 мин после включения насоса очистного сооружения

Таблица 2

Результаты первого испытания по оценке эффективности фильтров 1 группы по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом $[Me]_{исх.}$	После фильтров с хемосорбентом $[Me]_{конеч.}$		
1	Железо	1,020±0,2	0,850±0,07	1,2	16,7
2	Медь	0,009±0,003	0,006±0,002	1,5	33,3
3	Цинк	0,145±0,015	0,130±0,004	1,1	10,3
4	Свинец	< 0,002	< 0,002	1	1

Таблица 3

Результаты второго испытания по оценке эффективности фильтров 1 и 3 групп по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом [Me] _{исх.}	После фильтров с хемосорбентом [Me] _{конеч.}		
1	Железо	0,65±0,2	0,22±0,07	2,95	66
2	Медь	0,01±0,003	0,007±0,002	1,4	30
3	Цинк	0,05±0,015	0,01±0,004	5,0	80
4	Свинец	0,04±0,01	0,02±0,005	2,0	50

Таблица 4

Результаты третьего испытания по повторной оценке эффективности фильтров 1 и 3 групп по очистке стоков от ТМ

№ п/п	Определяемый показатель или металл	Концентрация металла в воде, мг/л		Кратность уменьшения показателя или содержания металлов, N	Эффективность работы узла очистки, Э, %
		До фильтров с хемосорбентом [Me] _{исх.}	После фильтров с хемосорбентом [Me] _{конеч.}		
1	рН	6,69±0,2	6,64±0,2	1	1
2	Взвешенные вещества	25,0±5,0	5,0±1,5	5	80
3	Нефтепродукты	0,21±0,08	0,36±0,14	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения
4	Железо	0,71±0,21	0,44±0,13	1,6	38
5	Медь	0,0067±0,002	0,0066±0,002	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения
6	Цинк	0,07±0,02	< 0,01 (0,006)	7,0	86
7	Свинец	< 0,002	< 0,002	Нет изменения в пределах ошибки измерения	Нет изменения в пределах ошибки измерения

дебет воды уменьшился в 15-20 раз из-за оседания массы фильтрующего волокнистого хемосорбента КН-1 на дно фильтра. Поэтому все испытания фильтров 2 группы были прекращены и начаты испытания фильтров 3 группы.

Во второй серии испытаний включаемая цепочка исследуемых фильтров выглядела следующим образом: в одной из параллельно соединенных ветвей смонтированы фильтры 1 и 3 группы; во второй параллельной цепи – только фильтр группы 1 (рис. 2: 1, 3 - фильтры 1 группы, 2 – фильтр 3 группы). Испытания проводили в марте (в начале эффективного снеготаяния), с началом штатного режима работы очистного сооружения. Обнаружено (табл. 3), что содержание железа, меди, цинка и свинца в сточных водах уменьшалась в 1,4–5 раз, а эффективность очистки стоков от железа, меди, цинка и свинца изменялась в интервале 30-80 %.

Дополнительные испытания фильтра группы 3 проводили в апреле. Кроме того, в стоках, входящих в фильтр с хемосорбентом и выходящих из него, были определены величина рН, содержание взвешенных веществ и нефтепродуктов. Результаты, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о следующем:

- ◆ содержание железа и цинка в поверхностных сточных водах уменьшается в 1,6 и 7 раз; соответствующие величины эффективности составляют 38 и 86 %;
- ◆ содержание меди и свинца в образцах было крайне мало, поэтому не наблюдали изменений концентраций этих металлов в пределах ошибки измерений;
- ◆ величина рН практически неизменна и соответствует нормативным документам;
- ◆ содержание нефтепродуктов на входе в фильтр с хемосорбентом вдвое превышает норму;
- ◆ содержание взвешенных веществ превышает норму в 2,5 раза, но уменьшается

в 5 раз после прохождения фильтра с хемосорбентом.

Из этого следует, что на волокнистых хемосорбентах происходит эффективное дополнительное осаждение взвешенных веществ, что улучшает работу всего очистного сооружения. Однако осаждение взвешенных веществ на волокнистых хемосорбентах загрязняет их поверхность, уменьшая тем самым эффективность улавливания ТМ этими хемосорбентами. Поэтому необходима регулярная замена фильтрующего материала, улавливающего взвешенные вещества в специальных фильтрах очистного сооружения «Покровские холмы».

Очистка городских поверхностных стоков от ТМ происходит в фильтрах, заполненных волокнистыми хемосорбентами. Причем эффективность очистки существенно возрастает с увеличением толщины сорбента.

Необходимо подчеркнуть, что обсуждаемые результаты были получены при следующих ограничениях, не позволяющих в принципе получить более высокую эффективность очистки поверхностных стоков очистного сооружения:

- испытывали лишь один или два полно загруженных фильтра из четырех возможных фильтров узла дополнительной очистки стоков очистного сооружения «Покровские холмы»;

- технические возможности очистного сооружения не позволяли конструировать и испытывать экспериментальные образцы фильтров, которые могли бы иметь большие габариты (высоту и диаметр), а значит большую эффективность.

Заключение

Натурные испытания экспериментальных образцов фильтров дополнительной очистки подтвердили целесообразность применения волокнистых хемосорбентов для целевой очистки городских поверхностных стоков от ТМ.

Продемонстрирована необходимость тщательной предварительной очистки стоков от нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Полученные экспериментальные результаты могут быть положены в основу материалов, необходимых для проектирования опытного образца фильтра по очистке городских поверхностных стоков от ТМ.

Литература

- Мисин В.М. Метод очистки поверхностных стоков от ионов тяжелых металлов с использованием волокнистых хемосорбентов / В.М. Мисин, Е.В. Майоров // Вода: химия и экология. 2010. № 8. С. 10-15.
- Мисин В.М. Применение волокнистых хемосорбентов для очистки ливневого стока от тяжелых металлов / В.М. Мисин, Е.В. Майоров // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 47-57
- Пат. 101442 РФ / Мисин В.М., Майоров Е.В., Фаткуллина Л.Д. Устройство для доочистки воды от тяжелых металлов Заявлено 28.09.2010. Опубликовано 20.01.2011. Приоритет 28.09.2010.
- ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 // М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 2004.

V.M. Misin, E.V. Mayorov

HEAVY METAL REMOVAL FROM URBAN RUNOFF WITH THE USE OF FIBROUS CHEMISORPTION MATERIALS

Pilot tests of designed and produced sorption filters on Moscow water treatment plant have been carried out. The efficiency of

filters, filled with fibrous chemisorption material was proved to be higher for heavy metal removal.

Key words: purification of urban surface outflow, heavy metals, fibrous chemisorbents