



О. Н. ПАНФИЛОВА

**ДООЧИСТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**TREATMENT OF URBAN WASTE WATER FROM IONS
OF HEAVY METALS BY USING NEW SORPTION MATERIAL**

В статье обобщены результаты экспериментов по удалению ионов тяжелых металлов из городских сточных вод новым сорбентом на основе глин. Работы велись на экспериментальном реакторе периодического действия (SBR) в трех режимах: совместная биосорбционная очистка (сорбент вводился перед аэротенком); сорбционная доочистка (сорбент вводился после вторичного отстойника); оценка действия коагулянта на эффективность сорбционной очистки. При введении сорбента перед аэротенком доза сорбента, требуемая для достижения ПДК рыбохозяйственных водоемов по ионам тяжелых металлов, составила 10 г/л. При использовании предлагаемого сорбента на этапе доочистки доза сорбента снизилась до 1 г/л. Введение коагулянта с дозой 6–8 мг/л по железу (III) положительно сказалось на концентрации цинка, меди, свинца, алюминия и фосфатов, но увеличило концентрацию железа в очищенной воде. Новый сорбент перспективен для доочистки производственных сточных вод с более высокими исходными концентрациями.

Ключевые слова: сорбция, доочистка, модифицированные сорбенты, глины, тяжелые металлы

The article presents the results of experiments on the removal of heavy metal ions from urban wastewater with a new sorbent -based on clay. The work was carried out in an experimental reactor (SBR) in three modes: bio-sorption treatment; sorption purification; and evaluating the effect of the coagulant on the effectiveness of sorption purification. The dose of sorbent used in the aeration tank to achieve standards for heavy metal ions was 10 g / l. When using the proposed sorbent in sorption purification the dose of the sorbent was decreased to 1 g / l. The introduction of a coagulant with a dose of 6-8 mg / l for iron (III) had a positive effect on the concentration of zinc, copper, lead, aluminum and phosphates, but increased the concentration of iron in purified water. The new sorbent is recommended for deep treatment of industrial wastewater with higher initial concentrations.

Keywords: sorption, post-treatment, modified sorbents, clays, heavy metals

Ионы тяжелых металлов (ИТМ) поступают в коммунальную канализацию в основном со сточными водами промышленных предприятий. Если концентрации ИТМ в производственных сточных водах высоки (например, от гальванических цехов), их необходимо подщелачивать на локальных очистных сооружениях до реакции среды, соответствующей максимальному образованию гидроксидов этих ме-

таллов. Оптимальное значение pH зависит от вида и соотношения содержащихся ионов и находится обычно в диапазоне 8,5–10,5. Поскольку растворимость гидроксидов тяжелых металлов даже при оптимальном значении pH превышает рыбохозяйственные ПДК, содержание ИТМ в промышленных сточных водах часто оказывается выше концентраций, установленных для приема в городские канализационные сети.

Смесь хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод поступает на городские очистные сооружения. Процессы биологической очистки сточных вод не предназначены и не рассчитываются на удаление ИТМ. Тем не менее концентрации ИТМ в ходе биологической очистки снижаются на 50–90 % в зависимости от вида и концентрации ионов, а также pH иловой смеси и ряда других условий процесса. Несмотря на это концентрации ИТМ в очищенных городских сточных водах очень часто превышают нормативы допустимого сброса. Поэтому исследования по глубокому удалению ИТМ как на локальных, так и городских очистных сооружениях являются актуальной задачей.

Одним из направлений по решению проблемы очистки сточных вод от ИТМ являются сорбционные технологии. Сорбенты могут использоваться как на стадии биологической очистки, так и на стадии доочистки. Наиболее используемыми в практике доочистки сорбентами являются активированные угли, однако высокая стоимость и низкая селективность по ИТМ исключают их использование. Поэтому нужны принципиально новые сорбционные материалы, позволяющие очистить сточные воды от ИТМ до рыбохозяйственных ПДК и имеющие возможно более высокую сорбционную емкость и низкую стоимость.

Целью данного исследования была проверка сорбционных свойств нового сорбента на основе глин на различных этапах очистки коммунальных сточных вод от ионов тяжелых металлов, определение соответствующих параметров и разработка технологии сорбционной очистки от данного вида загрязнений.

Для проведения исследований был выбран новый сорбент, соотношения природных компонентов которого были определены на предыдущем этапе исследований [1]. В состав сорбента входило: 10 частей монтмориллонита, 10 частей каолина, 10 частей торфа, 1 часть доломита. В качестве связующего использовали поливинилацетат. Процесс изготовления сорбента, включая предварительную подготовку компонентов и термическую обработку, описан в работах [2, 3].

Эксперименты по очистке городских сточных вод от ИТМ были проведены в три этапа. Во всех случаях сорбент дозировали в сухом порошкообразном виде.

На первом этапе было исследовано применение сорбента на стадии биологической очистки. Для этого использовали экспериментальный реактор периодического действия (SBR) общим объемом 5 л. В реактор загружали активный ил из иловой камеры городских очистных сооружений и смешивали с осветленными

городскими сточными водами в соотношении 1:1. Доза ила в иловой смеси изменялась от 3,2 до 4,1 г/л, зольность составляла 32 %. Сорбент вводили в иловую смесь сразу после заполнения реактора осветленной сточной водой. Также были выполнены контрольные опыты без добавления сорбента.

Исследования проводились в аэробном режиме, продолжительность которого после быстрого заполнения реактора составляла 4 ч. Седиментация активного ила продолжалась 30 мин, после чего отбирали пробу очищенной воды. Выбранная длительность аэробной фазы позволяла провести полную биологическую очистку с нитрификацией. Концентрации основных загрязнений снижались в следующих диапазонах, мг/л: ХПК – с 187–211 до 25–30, БПК₅ – с 98–138 до 4,2–8,3; азот аммонийный – с 8,8–9,3 до 0,04–0,09. Пробы воды, как исходной, так и очищенной, перед анализом на ИТМ фильтровали через фильтр «синяя лента». Концентрации ИТМ определяли эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой спектрометром Avio 200. Температура иловой смеси в реакторе составляла 20±1 °С.

В первой серии опытов было проведено сравнение эффективности удаления ИТМ без сорбента и в трех последовательных циклах биологической очистки с однократным введением 1 г/л сорбента в начале первого цикла. Сначала было проведено пять контрольных опытов в SBR без сорбента с пробами исходной воды, отобранной после первичных отстойников городских очистных сооружений в разные дни. Активный ил заменяли в каждом опыте на новый, отобранный из одной и той же иловой камеры городских очистных сооружений. После завершения контрольных опытов заполнили реактор новой порцией активного ила и сточной воды по 2,5 л, ввели сорбент с дозой 1 г/л и провели первый цикл очистки, как указано выше. Во втором и третьем циклах также добавляли новые порции той же самой сточной воды, но сорбент не вводили и активный ил не заменяли. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в исходной сточной воде концентрации кадмия и никеля изначально не превышали ПДК. В процессе биологической очистки без сорбента эффективность удаления остальных металлов в среднем составила $\bar{\eta} = 25\text{--}86\%$, при этом удалось достичь рыбохозяйственного ПДК по железу. Применение сорбента с дозой 1 г/л позволило дополнительно выполнить норму по свинцу. Сравнительная эффективность удаления ИТМ в первом цикле сорбционной очистки и в контрольных опытах, следует отметить значительный вклад

Таблица 1

| ИТМ | Zn | Mn | Fe _{общ} | Al | Cd | Ni | Cu | Pb |
|---|-------|-------|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Средние значения контрольных опытов без сорбента | | | | | | | | |
| C _{исх} , мг/л | 0,07 | 0,056 | 0,659 | 0,495 | 0,0008 | 0,007 | 0,010 | 0,001 |
| C _{оч} , мг/л | 0,047 | 0,017 | 0,095 | 0,182 | 0,0002 | 0,006 | 0,008 | 0,006 |
| Э, % | 33 | 70 | 86 | 63 | 72 | 14 | 25 | 29 |
| Результаты сорбционной очистки в трех последовательных циклах | | | | | | | | |
| C _{исх} , мг/л | 0,11 | 0,057 | 0,957 | 0,715 | 0,001 | 0,007 | 0,11 | 0,057 |
| C _{оч1} , мг/л | 0,026 | 0,003 | 0,071 | 0,219 | 0,0003 | 0,005 | 0,026 | 0,003 |
| Э ₁ , % | 77 | 94 | 93 | 69 | 72 | 39 | 77 | 94 |
| C _{оч2} , мг/л | 0,031 | 0,004 | 0,05 | 0,175 | 0,0003 | 0,007 | 0,031 | 0,005 |
| Э ₂ , % | 72 | 92 | 95 | 76 | 70 | 13 | 72 | 92 |
| C _{оч3} , мг/л | 0,037 | 0,005 | 0,051 | 0,182 | 0,0005 | 0,007 | 0,037 | 0,005 |
| Э ₃ , % | 66 | 92 | 95 | 75 | 54 | 8 | 66 | 92 |
| ПДК, мг/л | 0,01 | 0,01 | 0,1 | 0,04 | 0,001 | 0,01 | 0,001 | 0,006 |

* В качестве целевых норм очистки были приняты ПДК воды водных объектов рыбохозяйственного значения для всех ионов тяжелых металлов, кроме кадмия. Для кадмия принято ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, так как оно ниже.

биологической очистки в извлечение *Mn*, *Fe*, *Al* и *Cd* и значительно меньший по *Zn*, *Ni*, *Cu* и *Pb*. В целом, прослеживается тенденция снижения эффективности очистки от первого цикла к третьему. При этом концентрации металлов в очищенной воде C_{оч} в опытах с сорбентом после проведения трех циклов были ниже, чем без сорбента по всем металлам, кроме никеля (удаление никеля было более эффективным по сравнению с контрольным опытом только в первом цикле). Таким образом, показано, что сорбционная емкость сорбента после первых двух циклов не была исчерпана, однако введение его в биореактор в количестве 1 г/л оказалось недостаточным для очистки сточных вод от ИТМ до рыбохозяйственных ПДК.

Во второй серии опытов доза сорбента, используемого на стадии биологической очистки,

была увеличена. В каждом опыте реактор заново заполняли активным илом в количестве 2,5 л из иловой камеры городских сооружений и новой порцией сточной воды объемом 2,5 л. Результаты второй серии опытов представлены в табл. 2.

Оказалось, что в исходной сточной воде концентрации никеля и свинца, а в первом опыте и кадмия, изначально не превышали ПДК. Дозирование 1 г/л сорбента в активный ил (повтор первого опыта первой серии) также позволило достичь ПДК по марганцу и железу. Увеличение дозы сорбента до 5 г/л повысило степень извлечения всех металлов, кроме никеля. При дозировке 10 г/л сорбента концентрации всех металлов в очищенной воде дополнительно снизились или остались практически без изменения по сравнению с предыдущим

Таблица 2

| Доза, г/л | ИТМ | Zn | Mn | Fe _{общ} | Al | Cd | Ni | Cu | Pb |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 1 | C _{исх} , мг/л | 0,11 | 0,057 | 0,957 | 0,715 | 0,001 | 0,008 | 0,019 | 0,001 |
| | C _{оч} , мг/л | 0,026 | 0,003 | 0,071 | 0,219 | 0,0003 | 0,005 | 0,016 | 0,001 |
| | Э, % | 76,6 | 94,2 | 92,6 | 69,4 | 72 | 39 | 19,7 | 30 |
| 5 | C _{исх} , мг/л | 0,096 | 0,052 | 0,74 | 0,694 | 0,002 | 0,008 | 0,014 | 0,004 |
| | C _{оч} , мг/л | 0,018 | 0,002 | 0,05 | 0,203 | Отс. | 0,005 | 0,007 | 0,002 |
| | Э, % | 81,5 | 96,2 | 93,2 | 70,7 | 100 | 34,6 | 47,9 | 42,9 |
| 10 | C _{исх} , мг/л | 0,085 | 0,045 | 0,855 | 0,554 | 0,003 | 0,002 | 0,012 | 0,006 |
| | C _{оч} , мг/л | 0,008 | 0,002 | 0,039 | 0,17 | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 |
| | Э, % | 90,9 | 95,6 | 95,4 | 69,3 | 96,7 | 63,2 | 92,4 | 72,4 |

опытом. В результате были достигнуты ПДК по всем металлам, кроме алюминия. Однако столь высокие дозы сорбента делают данную технологию неприемлемой из-за высокой стоимости очистки и значительного увеличения количества избыточного ила.

Для поисков решения по снижению доз сорбента был проведен второй этап экспериментов, в котором сорбент дозировали на этапе доочистки в биологически очищенные городские сточные воды. Биологическую очистку проводили в экспериментальном SBR. Было выполнено три серии опытов: первая и вторая с дозами 1–10 г/л и третья с дозами 0,25–2 г/л. В третьей серии каждый опыт был повторен дважды. Декантированную в SBR воду в объеме по 0,5 л заливали в стеклянные стаканы, засыпали заданные дозы сорбента и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин и еще 30 мин отстаивали, после чего отбирали пробу очищенной воды. В опытах одной серии использовали одну

и ту же исходную воду. Результаты данного этапа представлены на рис. 1.

Анализ графиков рис. 1 показывает, что для исследованного качества исходной биологически очищенной воды ПДК по железу достигается при дозе сорбента 0,25 г/л (рис. 1, г). Для выполнения рыбохозяйственных нормативов по цинку, меди, марганцу и свинцу требуется доза 1 г/л. При этом результаты серии 3 по свинцу на рис. 1, е не показаны, так как исходная и конечные концентрации были менее порога определения 0,001 мг/л. Данные по кадмию и никелю на определение дозы сорбента не влияли, так как их концентрация в исходной воде была ниже ПДК. Зависимость по никелю не приводится, так как его содержание во всех сериях в основном было на уровне точности анализа. Необходимо отметить, что зависимость концентрации алюминия в очищенной воде от дозы сорбента оказалась возрастающей функцией, вероятно из-за перехода содержа-

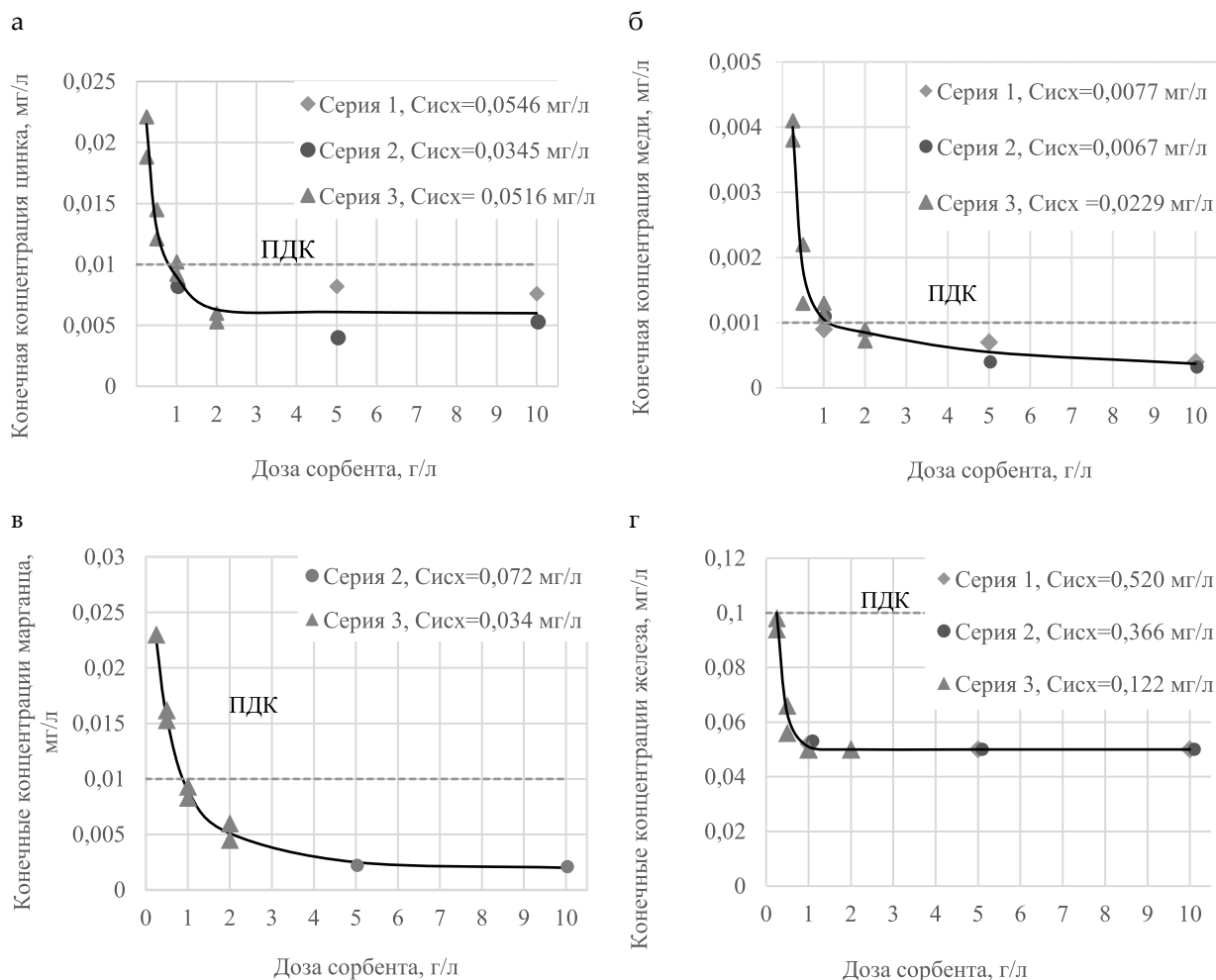


Рис. 1. Влияние дозы сорбента на концентрации ИТМ в очищенной воде, полученные в режиме доочистки: а – цинк; б – медь; в – марганец; г – железо; д – кадмий; е – свинец; ж – алюминий

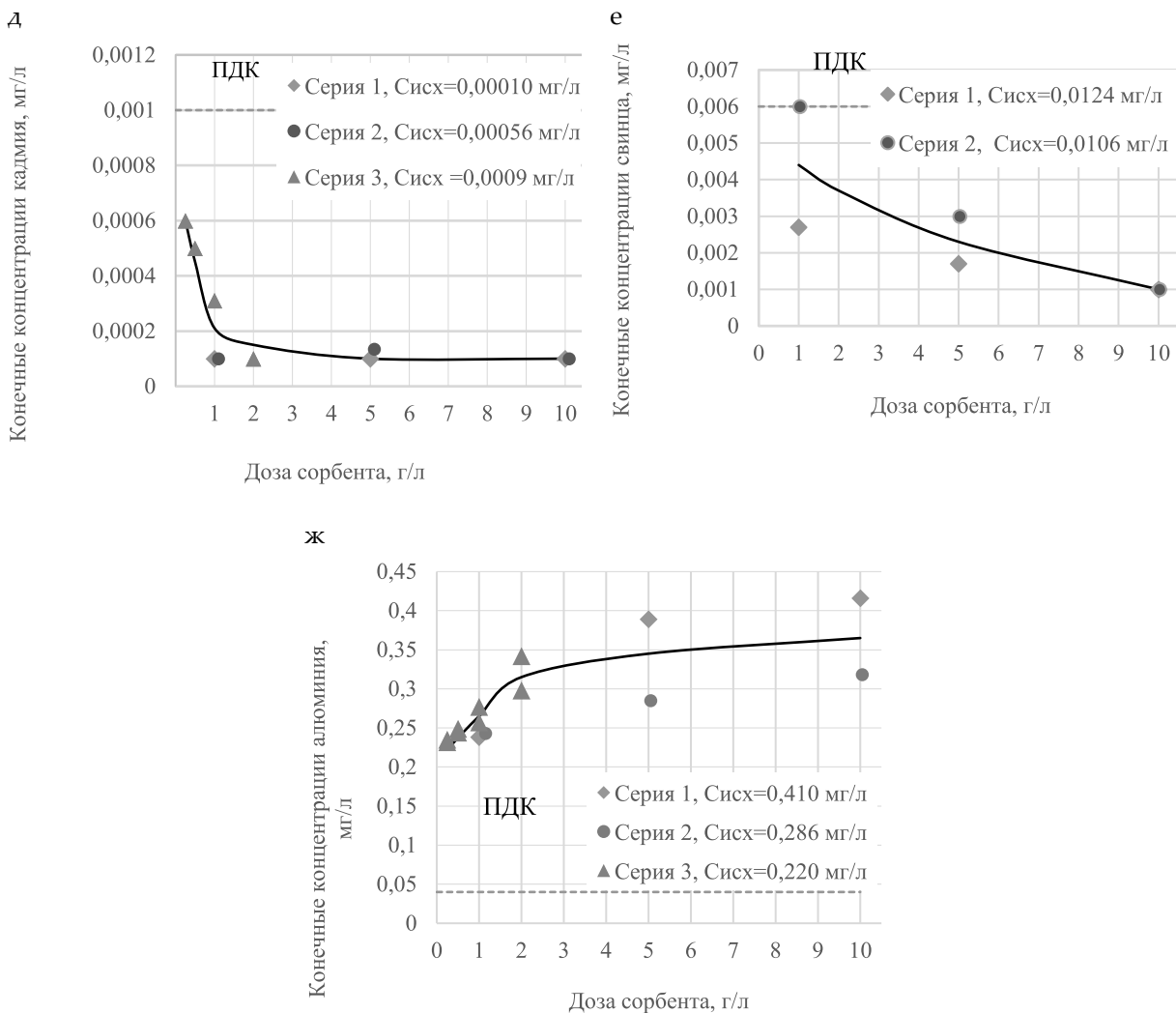


Рис. 1. Окончание

щегося в сорбенте алюминия в раствор. Впрочем, концентрация алюминия при малых дозах сорбента в основном не превышала исходные значения. Таким образом, расчетная доза сорбента при его вводе на этапе доочистки, соответствующая достижению ПДК по рассматриваемым ионам, снизилась с 10 (точка ввода в аэротенк) до 1 г/л.

Для определения влияния коагуляции на эффективность сорбционной доочистки была проведена третья серия опытов. Биологически очищенную воду с концентрацией загрязнений $C_{исх}$ в количестве 5 л заливали в адсорбер-смеситель и вводили сорбент с ранее определенной оптимальной дозой 1 г/л. Контакт осуществляли в течение 30 мин при перемешивании аэрацией. Затем, не выключая аэратор, разливали реакционную смесь объемом по 200 мл в мерные цилиндры (выполнялось по два па-

раллельных опыта) и дозировали коагулянт – 0,5 %-й раствор хлорного железа (III) с дозами 3,3–15 мг/л по металлу. Одна проба была контрольной – в нее реагент не добавляли. После ввода коагулянта проводили быстрое смешивание в течение 10 с и медленное перемешивание – 2 мин. Стадия роста и образования хлопьев длилась 10–15 мин, стадия осаждения – 20 мин. Пробы отбирались из надосадочного слоя через 30 мин после ввода коагулянта. Результаты третьего этапа представлены на рис. 2, контрольный опыт на графиках соответствует дозе реагента, равной нулю.

Опыт с сорбционной очисткой без коагулянта (контрольный) в основном подтвердил полученные на втором этапе исследований результаты: концентрации меди, железа, свинца, кадмия и никеля в очищенной воде были ниже ПДК. Отметим, что исходная концентрация (до

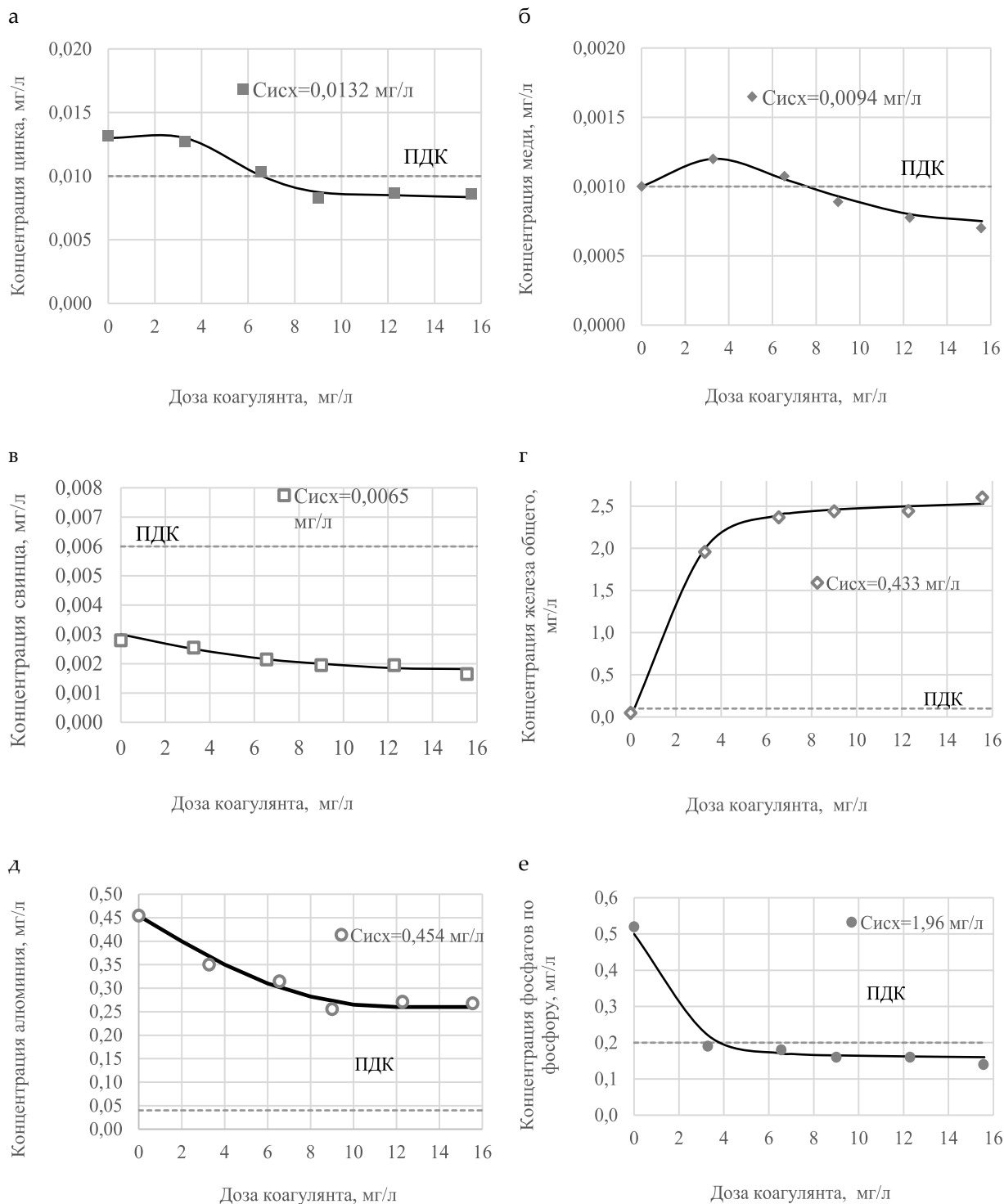


Рис. 2. Зависимость качества очищенной воды от дозы коагулянта при дозе сорбента 1 г/л: а – цинк; б – медь; в – свинец; г – железо общее; д – алюминий; е – фосфор фосфатов

сорбционной очистки) не превышала рыбохозяйственные нормативы по кадмию и никелю, поэтому зависимости на рис. 2 для них не приводятся. Концентрация цинка в данном опыте

составила 1,32 ПДК. Содержание алюминия повысилось на 4 %, по сравнению с исходной величиной, аналогично третьей серии второго этапа исследований. Введение коагулянта с до-

зой 6–8 мг/л по железу (III) позволило снизить, по сравнению с контрольным опытом, концентрации цинка, меди, свинца, алюминия и фосфатов. При этом дополнительно были выполнены нормы по цинку и фосфатам. Несмотря на почти двукратное снижение концентрации алюминия, ПДК достигнуто не было. Концентрация железа в очищенной воде значительно увеличилась за счет введения солей железа с реагентом. Таким образом, результаты третьего этапа позволяют рекомендовать использование коагулянтов на этапе доочистки сорбцией только при необходимости химического удаления фосфора.

Выводы. 1. Применение нового сорбента на основе глин на стадии биологической очистки потребовало введение дозы 10 г/л для удаления ионов тяжелых металлов из городских сточных вод до ПДК водоемов рыбохозяйственного значения. Нормативы были достигнуты по цинку, марганцу, железу общему, кадмию, никелю, меди и свинцу, но не были выполнены по алюминию.

2. При использовании предлагаемого сорбента на этапе доочистки, доза сорбента, необходимая для достижения рыбохозяйственных ПДК, снизилась до 1 г/л. ПДК были достигнуты по всем ИТМ, кроме алюминия. Применение коагулянта в технологии сорбционной доочистки существенного эффекта не дало.

3. Проведенные исследования показали, что предлагаемый сорбент позволяет обеспечить очистку городских сточных вод до рыбохозяйственных ПДК по ионам тяжелых металлов. Однако высокие дозы сорбента затрудняют применение данного метода для доочистки городских сточных вод. Новый сорбент пер-

спективен для доочистки производственных сточных вод с более высокими исходными концентрациями и, как правило, менее строгими нормативами допустимого сброса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов новым сорбентом на основе модифицированных глин // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 1. С. 46–50.

2. Stepanov S., Panfilova O. Removal of Heavy Metal Ions with Clay-Based Sorbent // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 272.

3. Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Физико-химические свойства нового сорбента на основе глин // Градостроительство и архитектура. 2019. Т. 9, № 1. С. 52–56. DOI: 10.17673/Vestnik.2019.01.9.

REFERENCES

1. Stepanov S. V., Panfilova O. N., Abdugaffarova K. K. Post-Treatment of wastewater from heavy metal ions with a new sorbent based on modified clays. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering], 2018, no.1, pp. 46-50. (in Russian)

2. Stepanov S., Panfilova O. Removal of Heavy Metal Ions with Clay-Based Sorbent. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, V. 272. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/272/2/0222480> (accessed 1 June 2019).

3. Stepanov S. V., Panfilova O. N., Abdugaffarov K. K. Physico-chemical properties of the new sorbent on the basis of sand. *Gradostroitel'stvo i Arkhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2019, vol. 9, no 1, pp. 52-56. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2019.01.9

Об авторе:

ПАНФИЛОВА Ольга Николаевна

аспирант кафедры водоснабжения и водоотведения Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: samolisgsy@yandex.ru

PANFILOVA Olga N.

Postgraduate student of the Water supply and Wastewater Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: samolisgsy@yandex.ru

Для цитирования: Панфилова О.Н. Доочистка городских сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием новых сорбционных материалов // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 2. С. 22–28. DOI: 10.17673/Vestnik.2020.02.4.

For citation: Panfilova O.N. Treatment of Urban Waste Water from Ions of Heavy Metals by Using New Sorption Material. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2020, Vol. 10, no. 2, Pp. 22–28. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2020.02.4.