

**ЭЛЕКТРОФЛОТООКАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА
ДРЕНАЖНЫХ ВОД СВАЛКИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ
ОТХОДОВ**

**В.В. Гончарук, В.А. Багрий, С.В. Ремез, Е.П. Прекрасна,
С.Ю. Баштан**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 12.07.2011 г.

Исследован процесс электрофлотокоагуляционной очистки дренажных вод свалки твердых бытовых отходов полигона №5 г. Киева. Показаны непригодность использования для наработки коагулянта железных анодов и перспективность алюминиевых. Для снижения расхода алюминия предложено проводить предварительную кислотную коагуляцию исходной сточной воды.

Ключевые слова: железный и алюминиевый коагулянты, сточные воды, электрофлотокоагуляционная очистка.

Введение. Дренажные воды свалки твердых бытовых отходов (ТБО) относительно "свежего" полигона №5 (г. Киев) принадлежат к особо загрязненным высокоминерализованным водам с повышенным содержанием способных к окислению органических веществ. Эти воды наносят большой вред окружающей среде и жителям соседних с полигоном сел. Несмотря на актуальность проблемы, до сих пор не разработан простой и экономичный способ их утилизации. Прямая очистка сточных вод (СВ) полигона №5 баромембранными методами практически невозможна из-за быстрого отравления поверхности мембраны органическими веществами и зависшими твердыми частицами [1]. Для предварительной очистки СВ используют следующие методы: хлорирование [2], адсорбцию на активном угле [3], различные варианты коагулирования. Первые два метода непригодны для очистки больших объемов воды по экономическим соображениям. Реагентная очистка известью [4], железными и алюминиевыми коагулянтами [5] оказалась малоэффективной. Метод гальванокоагуляции [6] с использованием кокса и железной либо алюминиевой стружки, несмотря на дешевизну, не нашел

практического применения из-за трудностей в регенерации активных компонентов гальванопары.

Более удачным представляется использование электрокоагуляции [7]. В основе метода лежит наработка коагулянта (гидроксидов железа или алюминия) путем анодного растворения этих металлов с помощью электрического тока. Очистка воды осуществляется в основном в результате адсорбции загрязняющих веществ указанными гидроксидами, выпавшими в осадок. Загрязняющие вещества, адсорбированные на пузырьках выделяющихся газов, остаются в очищаемой воде, чем и объясняется относительно невысокая степень очистки СВ от органической фазы (наиболее высокая степень очистки по ХПК не превышает 52 % [7]). С другой стороны, методом электрофлотации [8] достаточно эффективно удаляются загрязняющие вещества пенной фракции, практически не влияя на содержание в очищаемой воде ионов тяжелых металлов и солей жесткости.

В настоящей работе для предочистки дренажной воды был использован метод электрофлотокоагуляции [9], совмещающий в себе электрокоагуляцию и электрофлотацию. В соответствии с этим разделением очищаемой воды на три отдельных потока (пенную фракцию, донный шлам и собственно очищенную воду) позволяет повысить эффективность очистки воды.

Методика эксперимента. Очистке подвергали дренажные воды свалки ТБО полигона №5. О степени очистки судили по величине ХПК и цветности (Ц). ХПК определяли методом бихроматной окисляемости [10], цветность – по бихромат-кобальтовой шкале [11].

Характерной особенностью исследуемых СВ является высокая концентрация органических соединений, способных к окислению, преимущественно гуминовых и фульвокислот [5], ПАВ различной природы, а также наличие мощного аммонийно-гидрокарбонатного буфера. Основные показатели загрязнения фильтрата свалки ТБО полигона №5 следующие:

ХПК, мгО/дм ³	4000
Ц, град.....	3072
Аммонийный азот, NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1760 – 1900
Общий органический углерод, мг/дм ³	800 – 1020
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	8420
Cl ⁻ , мг/дм ³	3230
K ⁺ , мг/дм ³	1600
Na ⁺ , мг/дм ³	1800
Общая минерализация, мг/дм ³	16880
pH.....	9,1 – 9,3

Блок-схема электрофлотокоагуляционной установки для очистки СВ приведена на рис. 1. Установка состоит из корпуса 1, в котором размещена электродная коагуляционная камера 2, оборудованная растворимыми электродами 3, патрубком ввода водопроводной воды 4, коллекторами подвода сточной воды 5 и воздуха 6. В электрофлотационной камере 7 расположены нерастворимые электроды 8 и устройство отделения пены 9 с патрубком 10. Камера 7 отделена от камеры 2 перегородкой 11, а от отстойной камеры 12 – перегородкой 13. В нижней части камеры 12 расположены патрубок отвода шлама 14, а в верхней – патрубок отвода очищенной воды 15. В качестве нерастворимого анода использовали изготовленный нами оксидно-кобальтовый анод, а в качестве растворимых анодов – железо и алюминий.

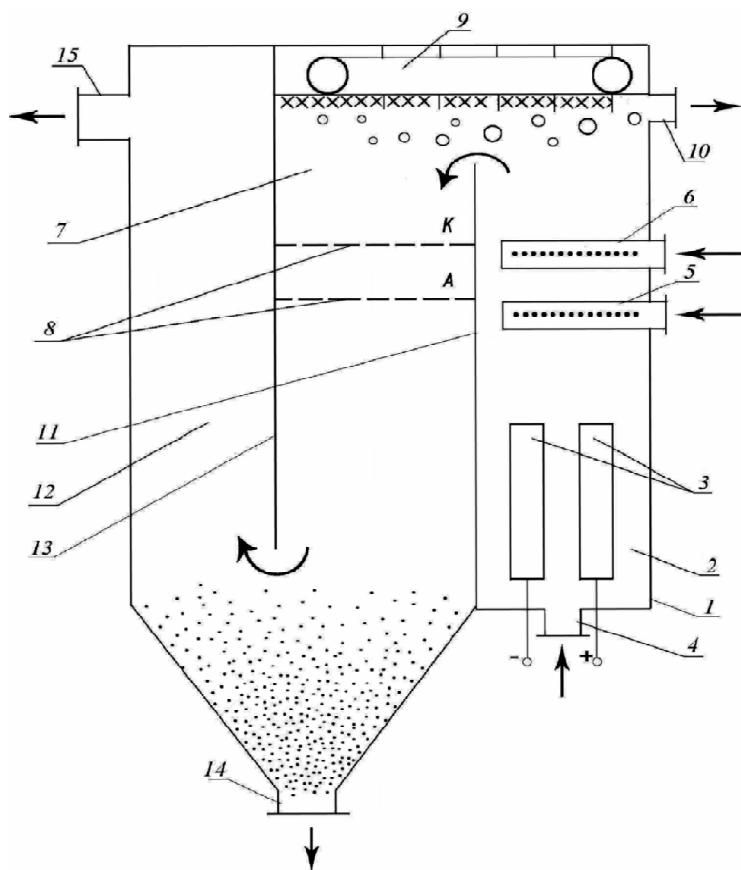


Рис. 1. Блок-схема электрофлотокоагулятора.

Результаты и их обсуждение. В первой серии опытов в качестве растворимого анода было использовано железо. При выборе материала анода учитывали, что гидроксид железа имеет максимальную адсорбционную активность при рН 8 – 9, т.е. близко к рН исходной СВ, а алюми-

ний – при pH 5 – 6 [9]. Кроме того, железо намного дешевле алюминия, что имеет значение при очистке больших объемов воды. Дозу вводимого коагулянта регулировали изменением величины тока на растворимых анодах. Эффективность очистки определяли по изменению ХПК очищенной воды и пены (рис 2). Максимальное снижение ХПК достигалось при концентрации ионов железа 100 мг/дм³. Вопреки ожиданиям, дальнейшее увеличение дозы коагулянта приводило не к уменьшению, а даже к некоторому увеличению ХПК очищенной воды. Анализируя полученные данные, можно заключить, что мощный восстановительный потенциал сточных вод, несмотря на усиленный барботаж воздуха, препятствует окислению Fe²⁺ в Fe³⁺, что приводит к накоплению в очищаемой воде ионов двухвалентного железа. Повышение концентрации железа с увеличением дозы коагулянта подтверждено атомно-абсорбционным методом [12]. Значительное превышение величины ХПК пенного конденсата над ХПК очищенной воды подтверждает правомочность высказанного выше предположения о необходимости отдельного вывода пенной фракции.

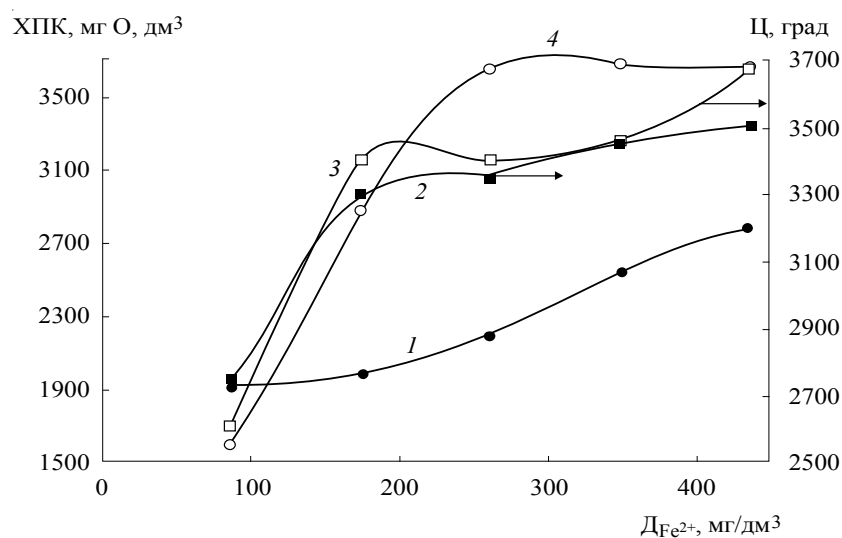


Рис. 2. Изменение ХПК (1) и цветности (2) очищенной воды, а также цветности (3) и ХПК (4) пены от дозы железного коагулянта.

Учитывая полученный отрицательный результат, все последующие опыты проводили с использованием растворимых алюминиевых анодов. В отличие от железа, алюминий имеет только одну, устойчивую в восстановительной среде, валентность (III). Как известно [13], поскольку гидроксиды Al(OH)₃ и Fe(OH)₃ являются более сильными коагулянтами по сравнению с Fe(OH)₂, то использование растворимых алюминиевых ано-

дов должно повысить эффективность электрофлотокоагуляционной очистки дренажных СВ.

Во избежание адсорбционного загрязнения растворимых анодов содержащимися в СВ органическими веществами электрогенерацию коагулянта проводили в выносной электрокоагуляционной камере 2 с использованием водопроводной воды (см. рис.1). Нарботанный в этой камере раствор коагулянта (гидроксида алюминия) смешивали с подкисленной до рН 5 сточной водой в соотношении 1:1 и перемешивали барботажем воздуха. Необходимое для подкисления СВ количество серной кислоты выбирали из данных кривой титрования (рис.3).

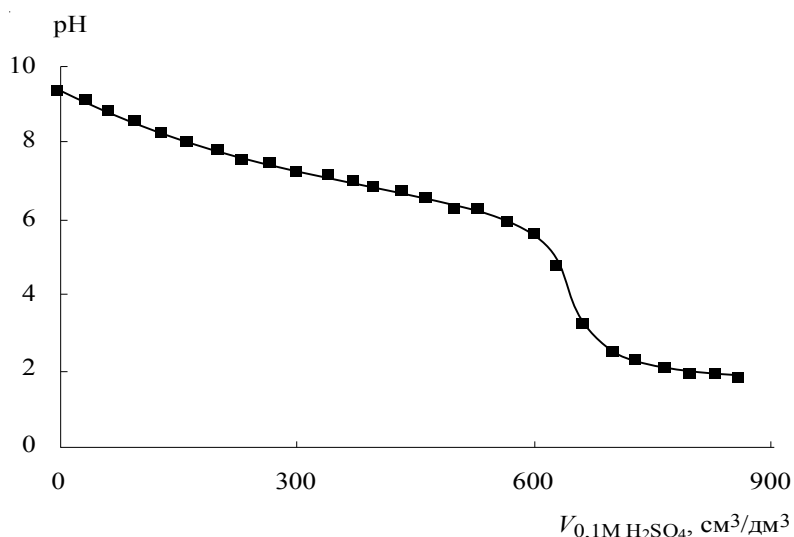


Рис. 3. Титрование исходной сточной воды 0,1М раствором H_2SO_4 .

Согласно [14] и нашим предварительным исследованиям разбавление СВ заметно улучшало электрокоагуляционную очистку. Суммарная скорость протока водопроводной и сточной вод составляла $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$. Находящиеся в СВ взвешенные и поверхностно-активные вещества адсорбировались на высокодисперсных частицах гидроксида алюминия. Далее раствор коагулянта с адсорбированными загрязняющими веществами поступал в электрофлотационную камеру 7 (см. рис.1), в которой очищаемая вода отделялась от пены и донного шлама. Очищенная вода через расположенный в нижней части перегородки 13 переток поступала в отстойную камеру и отбиралась через патрубок 15. Как и в случае с железом, дозу вводимого коагулянта регулировали изменением величины тока на растворимых анодах. При величине тока на ра-

створимом аноде 0,5 А количество введенных за один час ионов Al^{3+} составило 67 мг/дм³. Величину тока на нерастворимом оксидно-кобальтовом аноде электрофлотационной камеры поддерживали равной таковой на растворимых анодах.

Как видно из рис. 4, увеличение дозы алюминиевого коагулянта от 67 до 140 мг/дм³ приводит к двукратному снижению ХПК и цветности очищенной воды и двукратному увеличению ХПК пены. Дальнейшее увеличение дозы коагулянта существенного влияния на данные показатели не оказывает.

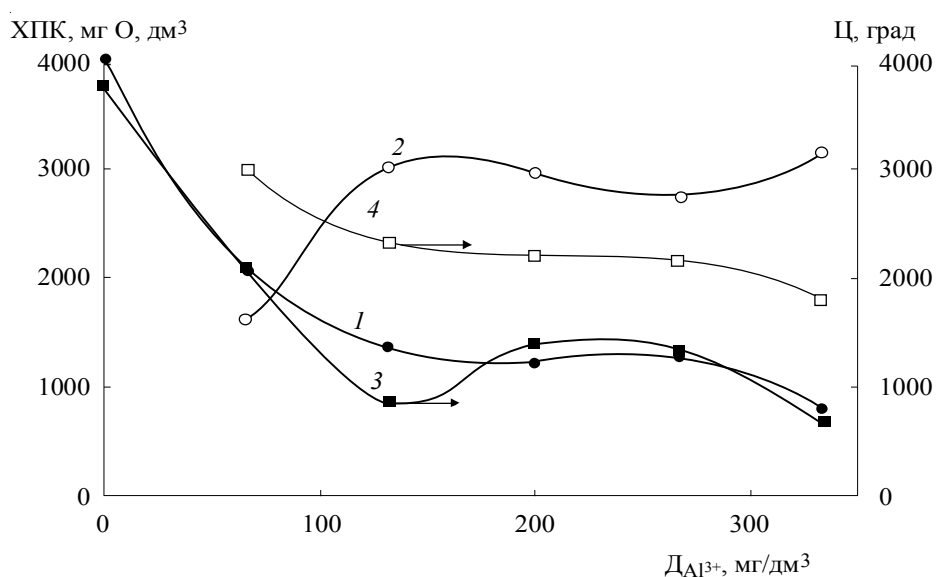


Рис. 4. Изменение ХПК (1) и цветности (3) сточной воды, а также ХПК (2) и цветности (4) пены от дозы алюминиевого коагулянта.

Следует отметить, что цветность пены с ростом дозы алюминиевого коагулянта снижается незначительно. Это свидетельствует о присутствии в обрабатываемой воде, кроме гуминовых кислот, других окрашенных соединений, плохо адсорбирующихся на гидроксиде алюминия. Согласно [9] после мембранной доочистки такую воду можно сливать в канализацию.

Полученные данные подтверждают перспективность использования алюминиевых анодов для электрофлотокоагуляционной очистки дренажных вод свалки ТБО. Единственным препятствием этому может служить относительная дороговизна алюминиевых анодов. Уменьшить расход алюминия можно путем предварительной кислотной коагуляции исходной СВ. Для подтверждения высказанного предположения воспользуемся данными рис.3, согласно которым на корректировку 1 дм³ СВ до pH 5

требуется расходовать около $600 \text{ см}^3 0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ или $3,4 \text{ см}^3$ концентрированной ($17,62 \text{ М}$) H_2SO_4 . При этом из-за буферных свойств раствора основное количество кислоты тратится на изменение рН от 9,3 до 5, тогда как на дальнейшее снижение рН до 2 (начало порога необратимой коагуляции гуматов [15]) необходимо меньшее количество серной кислоты. В результате, лишь незначительно увеличив расход кислоты, можно заметно повысить эффективность очистки СВ за счет кислотного коагулирования и удаления гуминовой фракции. Предварительными опытами установлено, что снижение кислотности СВ до рН 1 сопровождается ускорением образования осадка, а сама коагуляция происходит полнее. Учитывая это, процесс кислотной коагуляции проводили при рН 1.

Значение ХПК отфильтрованного после кислотной коагуляции раствора снизилось с 4000 до 660 мгО/дм³, т.е. ниже нормы ХПК (800 мгО/дм³) на сброс в канализацию [5]. Кроме того, цветность снизилась с 3800 до 2450 град. По данным [16], перед сбросом в канализацию подкисленную СВ необходимо нейтрализовать. Титрометрически на корректировку 1 дм³ подкисленного стока до рН 6 надо затратить $150 \text{ см}^3 1 \text{ М}$ раствора Na_2CO_3 ($\sim 8 \text{ г Na}_2\text{CO}_3$). При этом возрастет минерализация СВ, что увеличивает нагрузку на последующую мембранную очистку. Однако, если смешать одинаковые объемы исходной СВ (рН 9,3), а также подкисленной и отфильтрованной воды (рН 1), то рН смеси будет равно 5,5. После смешения с одинаковым объемом водопроводной воды (рН 7,3) значение рН раствора в электрокоагуляционной камере будет составлять $\sim 6,4$, что является оптимальным для алюминиевого коагулянта. Установлено, что после такой реагентной и электрофлотокоагуляционной очистки степень очистки по ХПК возрастает от 69 до 75 %, а расход коагулянта снижается с 140 до 70 мг/дм³.

Выводы. Экспериментально установлено, что более высокая эффективность электрофлотокоагуляционной очистки дренажных вод свалки твердых бытовых отходов по сравнению с электрокоагуляционной определяется раздельным выводом пены. Показана перспективность использования алюминиевых анодов для наработки коагулянта. Для снижения расхода алюминиевого коагулянта предложено проводить предварительную кислотную коагуляцию исходной сточной воды.

Резюме. Досліджено процес електрофлотокоагуляційної очистки дренажних вод звалища твердих побутових відходів полігону №5 м. Києва. Показана непридатність використання для напрацювання коагулянту залізних анодів і перспективність алюмінієвих. Для зниження витрат алюмінію запропоновано проводити попередню кислотну коагуляцію вихідного стоку.

V.V.Goncharuk, V.A.Bagrii, S.V.Remez, E.P.Prekrasna, S.Yu.Bashtan

PURIFICATION OF LANDFILL LEACHATE BY ELECTROFLOTOCOAGULATION

Summary

Process purification by electroflotocoagulation of landfill leachate of range of №5 of Kiev is investigated. Unfitness of use for an operating time coagulant iron anodes and perspective of the aluminium is shown. For decrease in the expense of aluminium it is offered to spend beforehand acid coagulation of an initial sewage.

Список использованной литературы

- [1] *Карелин Ф.Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
- [2] *Potts D.E., Ahlert R.C., Wang S.S.* // *Desalination*. – 1981. – **36**, N3. – P. 235 – 264.
- [3] *Schippers J.S., Verdoun J., Hofman J.M.* // *Ibid.* – 1980. – **32**, N 1/3. – P. 103 – 112.
- [4] *Гончарук В.В., Шкавро З.Н., Бадеха В.П., Кучерук Д.Д., Сова А.Н., Бадеха А.В.* // *Химия и технология воды*. – 2007. – **29**, № 1. – С. 55 – 66.
- [5] *Гончарук В.В., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д. и др.* // *Там же*. – 2007. – **29**, № 1. – С. 42 – 54.
- [6] *Пат. 75837 Україна, МПК С 02 F 9/02; С 02F 1/44; С 02 F 1/46; С 02 F 1/52; С 02 F 9/04; С 02 F 9/08 / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук та ін.* – Опубл. 15.05.2006; Бюл. № 5.
- [7] *Гончарук В.В., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д.* // *Химия и технология воды*. – 2010. – **32**, № 3. – С. 300 – 308.
- [8] *Рулёв Н.Н.* // *Там же*. – 2008. – **30**, № 4. – С. 401– 428.
- [9] *Назарян М.М., Ефимов В.Т.* Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. – Харьков: Вища шк., 1983. – 144 с.
- [10] *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
- [11] *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов Ю.И.* Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
- [12] *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ: – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
- [13] *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
- [14] *Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д.* // *Химия и технология воды*. – 1995. – **17**, № 1. – С. 43 – 50.
- [15] ru-patent.info/20/30-34/2031095.html (Россия).
- [16] *Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва.* – Розпоряд. Київ. міської адміністрації від 18.06.2003 р. № 1073. – 10 с.