

УДК 621.359.7 + 628.387

М.Н. Балакина

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ФИЛЬТРАТОВ ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
bantam@ukr.net

Исследован процесс обессоливания – глубокого концентрирования растворов с использованием электродиализатора-концентратора оригинальной конструкции. Проведенные эксперименты позволили предложить решение по утилизации ретентата обратного осмоса в процессе очистки фильтрата Киевского полигона № 5: рассол, полученный после электродиализа, может быть переработан на гипохлорит электрохимическим методом непосредственно в условиях полигона и использован для обеззараживания его фильтрата.

Ключевые слова: диализат, концентрирование, обессоливание, рассол, фильтрат полигонов ТБО, электродиализ.

Введение. В настоящее время наиболее распространенным способом складирования твердых бытовых отходов (ТБО) являются полигоны [1]. Однако образующийся в их толще так называемый фильтрат представляет собой серьезную угрозу для окружающей среды [1 – 4]. Поэтому одним из требований безопасной эксплуатации полигонов захоронения ТБО является сбор фильтратов системой дренажных труб и их очистка перед сбросом в комплекс сооружений водоотведения или природные водоемы [1].

Среди методов очистки фильтратов полигонов захоронения ТБО в последнее время все большее значение приобретает обратный осмос (ОО) [5 – 8]. Этот процесс может осуществляться непрерывно; энергетические затраты, как правило, невелики; мембранные процессы могут легко сочетаться с другими методами очистки и выполняться в мягких условиях [9, 10].

© М.Н. Балакина, 2014

Основным недостатком использования обратного осмоса считается образование при обессоливании помимо очищенной воды (пермеата) концентрата (ретентата) с содержанием более высоким, чем исходная вода, однако недостаточным для дальнейшей переработки. Распространенным способом обезвреживания ретентата является его ввод в тело полигона [6, 7, 11]. Однако такое решение можно считать скорее компромиссным, поскольку фильтрат полигона в этом случае постоянно обогащается солями со всеми последствиями для окружающей среды, о которых было сказано выше.

Современным направлением защиты биосферы от техногенного воздействия считается внедрение систем переработки отходов производства во вторичные материальные ресурсы [12]. Поэтому в работе [13] внимание было обращено на переработку ретентата, в технологической схеме которой предусмотрен аппарат с погружной горелкой.

Несмотря на значительную распространенность указанного способа концентрирования растворов, он имеет и существенные недостатки: образование накипи вплоть до зарастания сопел погружных горелок кристаллизующимися солями; большой унос с парогазовой смесью капель выпариваемого раствора; при горении возможны сильные хлопки и взрывы [14].

Авторами [15] был разработан электродиализатор-концентратор (ЭДК), который благодаря своей конструкции обеспечивает высокую степень концентрирования рассолов, что может позволить эффективно их утилизировать.

Цель данной работы – исследование возможности глубокого электродиализного концентрирования ретентата, образовавшегося после обратноосмотического обессоливания фильтрата полигона ТБО с последующей его переработкой.

Методика эксперимента. Опыты по электродиализному концентрированию проводили с использованием лабораторного образца электродиализатора-концентратора прокладочного типа, работающего в циркуляционном режиме непрерывного действия.

Конструкция ЭДК предусматривает наличие устройства для отведения рассола из каждой камеры концентрирования отдельно во внешний коллектор. Благодаря этому создавались условия, исключавшие возникновение тока истечения из камер концентрирования в рассольный коллектор, а также разогревание и оплавление мембран и

рамок-прокладок, что должно способствовать длительной работе мембран [15].

Анод ЭДК был выполнен из графита, катод – из нержавеющей стали, площадь каждого составляла 1 дм². При проведении электролиза использовали гетерогенные мембраны – катионитовые МК-40 и анионитовые МА-40 (Щекинский химический комбинат, Россия). Площадь мембран составляла (1 x 1) дм², расстояние между ними – 1,5 мм.

Для снижения непродуктивного расхода электроэнергии в электродные камеры подавали раствор с концентрацией, равной концентрации раствора, подвергающегося электролизу. Для обеспечения циркуляции растворов в электродных и рабочих камерах использовали электрические бустерные насосы FXPOMR производительностью 1 дм³/мин. Раствор из анодной электродной камеры для очистки от частиц графита разрушающегося анода пропускали через полипропиленовый картриджный фильтр. В опытах использовали лабораторный выпрямитель BP Electronics.

Процесс обессоливания – концентрирования в ЭДК [15] (рис. 1) осуществляли следующим образом. Исходный раствор поступал через коллектор в камеры обессоливания (2) ЭДК. Одновременно в электродные камеры (1) подавали раствор NaCl. Под действием постоянного электрического тока гидратированные ионы мигрировали через ионообменные мембраны из камер обессоливания в камеры концентрирования (3). Обессоленный раствор (дильюат) с помощью коллектора отводился из камер обессоливания. Рассол из камер концентрирования отводился с помощью тонких полимерных трубок во внешний коллектор.

Минерализацию исходной воды, дильюатов и рассолов оценивали кондуктометрическим методом с помощью измерителя электропроводности TDS с автокомпенсацией DIST-2 (фирма "HANNA Instruments").

Учитывая, что большую часть солей в фильтрате полигона ТБО №5 составляют хлориды, в лабораторных экспериментах использовали модельные растворы NaCl ("ч.д.а.").

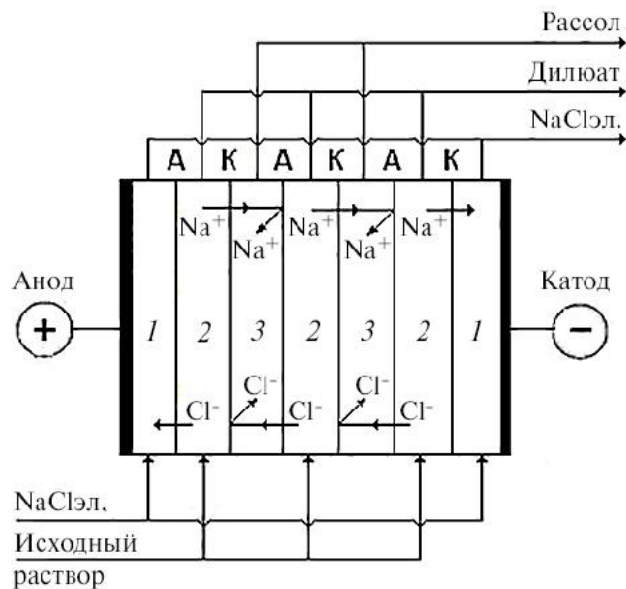


Рис. 1. Схема работы электродиализатора-концентратора при концентрировании – обессоливании растворов NaCl: А – анионитовая, К – катионитовая мембраны; 1 – электродные камеры, 2 – камеры обессоливания, 3 – камеры концентрирования.

Результаты и их обсуждение. Исследование концентрирования растворов хлорида натрия с солесодержанием 2; 4; 8 и 16 г/дм³ в ЭДК показало, что во всех рассмотренных случаях в начале процесса наблюдается интенсивное повышение концентрации рассолов. Однако, достигая через определенный промежуток времени некоторого значения, этот показатель в дальнейшем остается практически неизменным (рис. 2, а).

Такая зависимость является в основном следствием проявления концентрационной поляризации, возникающей благодаря резкому снижению солесодержания в камере обессоливания (см. рис. 2, б). В созданных условиях поток ионов в камеру концентрирования через мембрану постепенно уменьшается, при этом вследствие осмотического эффекта усиливается перенос воды из разбавленного раствора в более концентрированный. Возможна также обратная диффузия ионов через мембрану. В результате достигается стационарный градиент концентраций по обе стороны мембраны. Во избежание перерасхода электроэнергии электродиализ рекомендуется проводить до достижения концентрационной поляризации [16, 17].

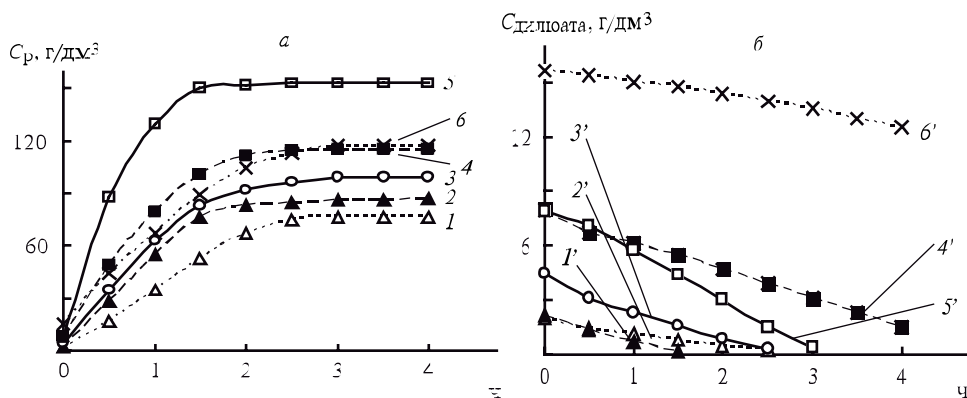


Рис. 2. Зависимость концентраций рассола (а, 1 – 6) и дилюата (б, 1' – 6') от продолжительности электродиализа при солесодержании исходного раствора: 2 (1, 1', 2, 2'), 4 (3, 3'), 8 (4, 4', 5, 5'), 16 г/дм³ (6, 6') и плотности тока: 1 (1, 1'), 2 (2, 2'– 6, 6') и 4 А/дм² (5, 5').

При содержании в исходном растворе ($C_{исх}$) 2 г/дм³ NaCl и плотности тока (i) 1 А/дм² продолжительность установления стационарного режима (t) составила 2,5 ч. При этом солесодержание рассола (C_p) составляло 75,5 г/дм³ (см. рис. 2, а, кривая 1), а дилюата (C_d) – 0,23 г/дм³ (см. рис. 2, б, кривая 1'),

Увеличение плотности тока до 2 А/дм² способствовало уменьшению продолжительности установления стационарного режима до двух часов и концентрации дилюата до 0,17 г/дм³ (см. рис. 2, б, кривая 2'), а также росту концентрации рассола до 88 г/дм³ (см. рис. 2, а, кривая 2) и повышению производительности процесса (табл. 1). При этом температура исходного раствора в течение процесса не превышала 32°С. Полученные данные показали, что при $i = 2$ А/дм² достигается более высокая степень концентрирования рассола и меньшее солесодержание в дилюате, а также сокращается продолжительность обработки исходного раствора.

Рост концентрации исходного раствора при одинаковой плотности тока, равной 2 А/дм², способствовал получению более концентрированных рассолов. Однако степень концентрирования при этом снижалась (см. рис. 2, а, кривые 2 – 4, б), а обессоливание ухудшалось (см. рис. 2, б, кривые 2' – 4', 6'), поскольку с повышением исходной концентрации электродиализное концентрирование замедляется в результате осмотического переноса воды и обратной диффузии солей через мембрану (см. табл. 1).

Снижение степени концентрирования при повышении солесодержания исходного раствора характерно для электродиализа [16]. Оно связано с ослаблением доннановского исключения и, как следствие, с уменьшением селективности ионообменной мембраны, так как с ростом концентрации ухудшается миграционный перенос ионов и увеличиваются энергозатраты на проведение процесса. Так, например, солесодержание рассолов при достижении стационарного режима электродиализа для раствора с $C_{исх}$, равной 8 и 16 г/дм³, практически не изменялось (см. рис. 2, а, кривые 4, б; табл. 1). Обессоливание с повышением исходной концентрации также ухудшалось (см. рис. 2, б, кривые 4', б'; табл. 1). Значительно уменьшался выход по току и снижалась производительность процесса.

Вообще принято считать, что область применения электродиализа ограничивается солесодержанием растворов 0,2 – 10 г/дм³ [16]. Это связано с тем, что при низких концентрациях вследствие концентрационной поляризации при фиксированном токе происходит заметное снижение потенциала, тогда как при высоких концентрациях (с сохранением того же тока) вследствие меньшего снижения потенциала замедляются транспортные процессы. В обоих случаях снижается эффективность электродиализатора. Это подтверждают результаты электродиализной обработки раствора с $C_{исх}$, равной 16 г/дм³ (см. табл. 1).

Таблица 1. Зависимость продолжительности установления стационарного режима, выхода по току (B_p) и производительности процесса (Q) от концентрации исходных растворов и плотности тока

Условия электродиализа		t , ч	$C_p/C_{исх}$	B_p , %	Q , дм ³ /ч
$C_{исх}$, г/дм ³	i , А/дм ²				
2	1	2,5	37,8	34,0	0,011
2	2	2,0	44,0	29,7	0,015
4	2	2,5	24,9	55,3	0,020
8	2	2,5	14,4	56,6	0,022
8	4	1,5	19,1	56,1	0,032
16	2	2,5	7,4	41,4	0,015

Сравнение степени концентрирования растворов одинаковой концентрации ($C_{\text{исх}} = 8 \text{ г/дм}^3$) в процессах, проведенных при плотности тока 2 и 4 А/дм², показало преимущество последнего варианта: продолжительность достижения стационарного режима сократилось до 1,5 ч, повысились степень концентрирования рассола и производительность процесса (см. табл. 1). Температура исходного раствора не превышала 37°С, напряжение – 40 В. Съем соли с единицы площади мембраны составил 76,5 г/дм², удельный расход электроэнергии – 1,57 кВт·ч/г. Высокий расход электроэнергии при электродиализе считается одним из его недостатков, однако снижение стоимости процесса может быть достигнуто за счет утилизации получаемых компонентов.

Проведенные исследования электродиализного обессоливания–концентрирования позволили предложить и испытать в условиях Киевского полигона ТБО № 5 интегральную схему комплексной переработки фильтрата полигона, сочетающую ОО низкого давления и электродиализ.

Электродиализную обработку фильтрата в условиях полигона проводили на образце, состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав фильтрата полигона до и после предмембранной обработки

Показатель	Содержание в фильтрате полигона		
	Исходный фильтрат	После ГК	После удаления аммония
рН	7,8	6,2	8,4
Na ⁺ , мг/дм ³	1950	1940	1940
K ⁺ , мг/дм ³	1700	1710	1700
Ca ²⁺ , мг/дм ³	180	79	–
Mg ²⁺ , мг/дм ³	113	89	–
Al ³⁺ , мг/дм ³	0,2	–	–
Fe ³⁺ , мг/дм ³	29,3	0,7	–
Общее содержание цветных и тяжелых металлов, мг/дм ³	~ 2,0*	–	–
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1750	960	48
Cl ⁻ , мг/дм ³	2980	4965	4950
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	60	49	50
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	4510	2080	–

Продолжение таблицы 2.

S ²⁻ , мг/дм ³	< 0,05	–	–
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	2,6	–	–
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	10,1	–	–
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	11,3	–	–
F ⁻ , мг/дм ³	14,3	–	–
АПАВ, мг/дм ³	2,5	–	–
ХПК, мгО/дм ³	3060	930	922
Цветность, град	3680	210	186

*Среди них, в частности, Mn – 0,43, Cu – 0,18, Zn – 0,5, Cr – 0,85, Pb – 0,04, Cd – 0,0008, Ni – 0,08 мг/дм³.

В соответствии с предложенной схемой на мембранную установку подавали фильтрат полигона, предварительно подвергшийся обработке гальванокоагуляцией (ГК) [18] с целью предотвращения загрязнения мембран органическими соединениями, содержащимися в фильтрате полигона в значительном количестве. Как следует из данных табл. 2, ГК способствовала не только снижению ХПК, но и снижению концентрации ионов кальция, магния, аммония и железа, сульфат- и сульфид-ионов. Практически полностью были удалены ионы алюминия, цветных и тяжелых металлов, нитрат-, нитрит-, фосфат- и фторид-ионы, а также анионные ПАВ (АПАВ). В результате подкисления фильтрата перед ГК соляной кислотой значительно снизилось содержание гидрокарбонат-ионов, однако повысилась концентрация хлорид-ионов.

Поскольку нами было установлено, что мембранная очистка в отношении аммонийных соединений эффективна только до их содержания в обрабатываемой воде ~ 400 мг/дм³ [19], предусмотрено предварительное реагентное удаление NH₄⁺ [20]. Эта обработка позволила значительно снизить содержание NH₄⁺ в фильтрате, а также полностью удалить Ca²⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ (см. табл. 2). После указанных операций частично очищенный фильтрат поступал на мембранную доочистку и обессоливание. Ретентат ОО подавали в электродиализатор.

Электродиализную обработку ретентата обратного осмоса в условиях полигона проводили в ЭДК [15] производительностью 80 – 100 дм³/ч по дилуату, 8 – 10 дм³/ч по рассолу при плотности тока 4 А/дм². Размер одной мембраны составлял 440 x 440 мм при их количестве 30 шт. Габаритные размеры экспериментального образца электродиализатора – 507 x 507 x 303 мм.

Показатели фильтрата до и после соответствующей обработки, проведенной в условиях полигона №5, определяли по [21] (табл. 3).

Таблица 3. Состав пермеата, ретентата, дилуата и рассола после обратнo-осмотической и электродиализной обработок фильтрата полигона № 5

Показатель	Определено в фильтрате			
	пермеата	ретентата	дилуата	рассола
Na ⁺ , мг/дм ³	53	4770	3056	35715
K ⁺ , мг/дм ³	104	4095	2697	29132
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	–	120	75	930
Cl ⁻ , мг/дм ³	217	11833	7548	89278
SO ₄ ²⁺ , мг/дм ³	–	125	80	945

В соответствии с предложенной схемой дилуат после электродиализа возвращается на обратноосмотическую обработку, а рассол перерабатывается на гипохлорит электрохимическим методом непосредственно в условиях полигона. Сульфаты, снижающие выход по току хлора и усиливающие износ анодов, присутствуют в рассоле в количестве ~ 1% по отношению к содержанию хлоридов, что практически не влияет на процесс. Полученная смесь гипохлоритов может быть использована для обеззараживания фильтрата полигона.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования процесса обессоливания – глубокого концентрирования растворов с использованием ЭДК позволили предложить решение по утилизации ретентата обратного осмоса при очистке фильтрата Киевского полигона №5.

Резюме. Досліджено процес знесолення – глибокого концентрування розчинів з використанням електродіалізатора-концентратора оригінальної конструкції. Проведені дослідження дозволили запропонувати рішення з утилізації ретентата зворотного осмосу в процесі очищення фільтрату Київського полігону №5 – розсіл, який одержаний після електродіалізу, може бути перероблений на гіпохлорит електрохімічним методом безпосередньо за умов полігону та використаний для знезараження його фільтрату.

M.N. Balakina

ELECTRODIALYSIS IN INTEGRATED PROCESSING OF LEACHATE OF SOLID WASTE LANDFILLS

Summary

The process of desalination – a deep concentration solutions using original design electro dialyzer-hub have been investigated. These studies allowed us to propose the decision for reverse osmosis retentate in the cleaning process of filtrate polygon N5 in Kyiv – the brine obtained after electro dialysis can be recycled to the hypochlorite by the electrochemical method directly into the landfill conditions and is used for disinfecting its filtrate.

Список использованной литературы

- [1] *Пособие по мониторингу полигонов ТБО.* – Thales E and C – GKW – Consult, 2004. – 271 с.
- [2] *Ступина Н.Н.* // Вест. Воронеж. ун-та, Геология. – 2003. – № 2. – С. 239 – 240.
- [3] *Краснянский М.Е.* Утилизация и рекуперация отходов. – Донецк: ООО "Лебедь", 2004. – 122 с.
- [4] *Варнавская И.А.* // Экология и пром-сть. – 2008. – № 1. – С. 7 – 14.
- [5] *Ahn W.-Y., Kang M.-S., Yam S.-K., Choi K.-H.* // Desalination. – 2002. – **149**. – P. 109 – 114.
- [6] *Пат. 2207987 РФ. МПК С 02 F 9/10; С 02 F 1:04, С 02 F 1:28, С 02 F 1:44, С 02 F 1:46* / А.А. Поворов, В.Ф. Павлова, Л.Е. Ерохина и др. – Оpubл. 10.07.2003, №19.
- [7] *Минчукова Е.М.* // Популярное бетоноведение. – 2008. – № 11. – С. 8 – 14.
- [8] *Ведяшкин А.С., Ахмедова Н.Р.* // Изв. Калининград. гос. технол. ун-та. – 2009. – № 15. – С. 65 – 68.
- [9] *Nath K.* Membrane Separation Processes. – New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd, 2008. – 322 p.
- [10] *Drioli E., Criscuoli A., Curcio E.* Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 516 p.
- [11] *Шлее Ю., Никогосов Х.Н., Ткачев А.А.* // Экология и пром-сть России. – 2006. – № 1. – С. 18 – 22.

- [12] *Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Соловьев Г.С.* Защита биосферы от промышленных выбросов. – М.: Химия, 2005. – 387 с.
- [13] *Пат. 75838 Україна, МПК^с C02F 9/02; C02F 1/44* / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук та ін. – Опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.
- [14] *Алабовский А.Н., Удыма П.Г.* Аппараты погружного горения. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 256 с.
- [15] *Пат. 95026 Україна, МПК^с B01/D 61/4; C02F 1/469* / В.В. Гончарук, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна. – Опубл. 25.06.11, Бюл. № 12.
- [16] *Пат. 85802 Україна, МПК^с C 02 F 9/04, C 02 F 9/08, C 02 F 1/44, C 02 F 1/52* / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук та ін. – Опубл. 02.02.2008, Бюл. № 4.
- [17] *Унифицированные* методы исследования качества вод. – М.: Изд-во СЭВ, 1987. – Т 1, Ч.1. – 1244 с.
- [18] *Пилат Б.В.* Основы электродиализа. – М.: Аввалон, 2004. – 456 с.
- [19] *Запольский А.К.* Водопостачання: Водовідведення та якість води. – К.: Вища шк., 2005. – 671 с.
- [20] *Гончарук В.В., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. та ін.* // Доп. НАН України. – 2006. – № 11. – С. 193 – 198.
- [21] *Балакіна М.М., Д.Д. Кучерук, З.М. Шкавро та ін.* // Там же. – 2013. – № 4. – С. 167 – 172.

Поступила в редакцію 14.08.2013 г.