



УДК 628.472.3:628.31:66.066.3:620.190.7

© 2011

М. М. Балакіна

Ефективність домембранних методів очищення дренажних вод полігонів твердих побутових відходів

(Представлено академіком НАН України В. В. Гончаруком)

Досліджено варіанти домембранного очищення дренажної води полігону депонування твердих побутових відходів — окиснювальних, сорбційних і коагуляційних; найбільш придатними можна вважати останні. При проведенні реагентної коагуляції активність коагулянтів може бути розташована у ряд окисульфат алюмінію > сульфат алюмінію > сульфат заліза > оксид кальцію. Щодо електротхімічних методів, більш бажаною доцільно вважати гальванокоагуляцію, незаперечною перевагою якої є економічність і простота апаратного оформлення процесу.

В усьому світі широко практикується складування побутових відходів на полігонах (звалищах) — підприємствах для знешкодження та депонування відходів. В Україні існує 770 звалищ, у тому числі тільки в Київській області їх нараховується 29 загальною площею 167,8 га [1].

Полігон депонування твердих побутових відходів (ТПВ) функціонує як біореактор. Відходи, що там розміщені, зазнають в результаті взаємодії між собою та під впливом атмосферних явищ складних біологічних, хімічних та фізичних змін. Це призводить до утворення різноманітних сполук, у тому числі і токсичних. За рахунок надходження в тіло полігону атмосферних опадів або води, що утворюється там як результат різноманітних процесів, формуються так звані дренажні води (фільтрат). У дренажних водах присутні розчинники, поліхлордифеніли — діоксини, інсектициди, сполуки азоту (в основному, у вигляді амонію), розчинні солі, важкі метали, причому в концентраціях, що у десятки та сотні разів перевищують встановлені гранично допустимі концентрації [2].

Фільтрат, потрапляючи в ґрунті та поверхневі води, є основним фактором негативного впливу полігонів ТПВ на довкілля. Постійне використання забруднених цими речовинами водних джерел призводить до різкого зниження імунітету та розвитку лейкозоподібних захворювань як у людини, так і у тварин [3].

Однією з вимог безпечної експлуатації полігонів депонування ТПВ є вимога збирання фільтрату системою дренажних труб і його очищення перед скиданням до каналізації або

природних водойм [3]. Серед багатьох методів, придатних для очищення дренажних вод полігонів, найбільш затребувані на сьогодні мембранні технології [4–7]. Проте вода такого складу не може бути безпосередньо піддана зворотноосмотичній обробці. Про це свідчить, наприклад, той факт, що при фільтруванні дренажної води полігона № 5 крізь зворотноосмотичну мембрану низького тиску спостерігалось значне падіння питомої продуктивності мембрани — за вісім годин роботи мембрани її питома продуктивність знизилась утричі; графічна обробка отриманих даних у координатах теорії конвективного фільтрування показала, що процес описується рівнянням фільтрування з утворенням осаду на мембранній поверхні [7].

Метою даної роботи було порівняння ефективності варіантів домембранної обробки дренажних вод звалищ ТПВ. Дослідження виконували з використанням дренажної води полігона № 5 (с. Підгірці Обухівського р-ну Київської обл.).

Зазначена вода відноситься до мінералізованих вод хлоридного класу з концентрацією солей ~ 7000 мг/дм², має виражений гнильний запах, темно-коричневий колір (кольоровість 3 072 град за дихромат-кобальтовою шкалою) і високий вміст органічних речовин, який характеризується хімічним споживанням кисню (ХСК) 3010 мг О/дм³ (табл. 1). Серед органічних сполук методом газової хромато-мас-спектроскопії були виявлені піперидин, гідразин, морфолін і сполуки їх заміщення, а також карбонові кислоти й їх ефіри; методами високоефективної рідинної хроматографії та хромато-мас-спектроскопії були ідентифіковані такі обмежено летки сполуки, як меланоїдини молекулярної маси від 100 000 до 1 000 і деяка кількість амідинів, синтетичних (катіонних, аніонних і неіонних) і біологічних по-

Таблиця 1. Показники дренажної води полігона № 5 до і після очищення

Показник	Вихідна дренажна вода	Дренажна вода після обробки		
		реагентною коагуляцією	електрокоагуляцією	гальванокоагуляцією
Водневий показник (рН)	8,3	5,0	8,5	6,6
ХСК, мг О/дм ³	3010	1810	1167	1063
Кольоровість, град	3072	924	289	481
Na ⁺ , мг/дм ³	1400	1397	1403	1410
K ⁺ , мг/дм ³	1100	1095	1098	1105
Cs ⁺ , мг/дм ³	44,6	44,7	45	44,9
Ca ²⁺ , мг/дм ³	100	98,1	82	38
Mg ²⁺ , мг/дм ³	88	86,2	72	53
Str ²⁺ , мг/дм ³	0,64	0,65	0,51	0,43
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1510	1500	1010	978
Fe ³⁺ , мг/дм ³	4,5	< 0,01	< 0,01	0,6
Кольорові та важкі метали:				
Al ³⁺ , мг/дм ³	0,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cu ²⁺ , мг/дм ³	0,18	0,15	< 0,01	< 0,01
Ni ²⁺ , мг/дм ³	0,11	7,4	< 0,01	< 0,01
Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,51	0,48	< 0,01	< 0,01
Cd ²⁺ , мг/дм ³	0,13	0,11	< 0,01	< 0,01
Pb ²⁺ , мг/дм ³	0,30	0,27	< 0,01	< 0,01
Манган загальний, мг/дм ³	0,06	0,05	< 0,01	< 0,01
Хром загальний, мг/дм ³	0,85	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cl ⁻ , мг/дм ³	2400	2402	2040	2280
SO ₄ ²⁺ , мг/дм ³	48	410	42	17

верхнево-активних речовин. Для видалення такого складного набору органічних речовин були застосовані окиснювальні, сорбційні та коагуляційні методи.

Вихідна дренажна вода містить ~ 5 мг/дм³ іонів Fe³⁺ (див. табл. 1), що при наявності в системі пероксиду водню (система Раффа) може створити умови для вільнорадикального окиснення органічних сполук дренажної води [8]. Проте введення в фільтрат полігона пероксиду водню навіть у поєднанні з УФ-опромінюванням з метою продукування гідроксильних радикалів виявилось неефективним (табл. 2).

Трохи більший ефект по відношенню до вилучення органічних речовин виявили озонування та обробка гіпохлоритом кальцію, який у водному середовищі діє як активний окиснювач. ХСК у першому випадку знизилось на 7, у другому — на 10%. При цьому кольоровість зменшилася, відповідно, на 70 і 90% (див. табл. 2). Таке різке зниження кольоровості можна пояснити специфікою поведінки речовин, що її зобумовлюють, — це коричневі та бурі високомолекулярні меланоїдини — продукти складної окиснювально-відновлювальної взаємодії речовин, які містять вільні карбоксильні або глікозидні гідроксильні групи, з аміносполуками, аміаком або простими пептидами [9]. Очевидно, що в даному випадку вплив окиснювачів не має деструктивного характеру, не зачіпаючи основного скелету меланоїдинів, тоді як знебарвлення є результатом окиснення бічних функціональних груп (амінних і, головним чином, гідроксильних) і порушення системи супряжених зв'язків.

Використання діоксиду мангану, що діє одночасно як окиснювач і як каталізатор окиснення, дозволило знизити ХСК на 18,5 і кольоровість на 39,9% (див. табл. 2).

Ненабагато відрізняються за здатністю до вилучення органічних речовин із дренажної води полігона такі відомі сорбенти, як монморилоніт і кліноптилоліт. В обох випадках ХСК зменшилося менше, ніж на 10%, різниця між ефективністю зазначених сорбентів не перевищувала похибки досліду (див. табл. 2).

Значно кращий результат був досягнутий при пропусканні дренажної води через колонку з активним вугіллям — зниження ХСК на 74,8 і знебарвлення на 95,8%. Проте менш ніж через дві години після початку експерименту завдяки великій кількості різноматнітних домішок у фільтраті адсорбційна ємність вугілля вичерпалась і ступінь очищення за ХСК знизився до 19,8% (табл. 2).

Таблиця 2. Результати обробки дренажної води полігона депонування ТПВ № 5 методами окиснення та сорбції

Спосіб обробки дренажної води	ХСК, мг О/дм ³	Кольоровість, град
Вихідна вода	3010	3072
Обробка окиснювальними методами:		
УФ-опромінювання	2998	3014
озонування	2776	460
гіпохлорит кальцію	2710	305
діоксид мангану ¹	2453	1846
Обробка сорбційними методами:		
Черкаський монтморилоніт ²	2754	2778
Сокірницький кліноптилоліт ³	2712	2740
активне вугілля ⁴	759	129
активне вугілля через 2 год	2414	2452

Примітки. 1 — марки Руголох (компанія “American Minerals Inc.”, Эль Пасо, Техас); 2 — Черкаського родовища; 3 — Сокірницького родовища; 4 — марки F-300.

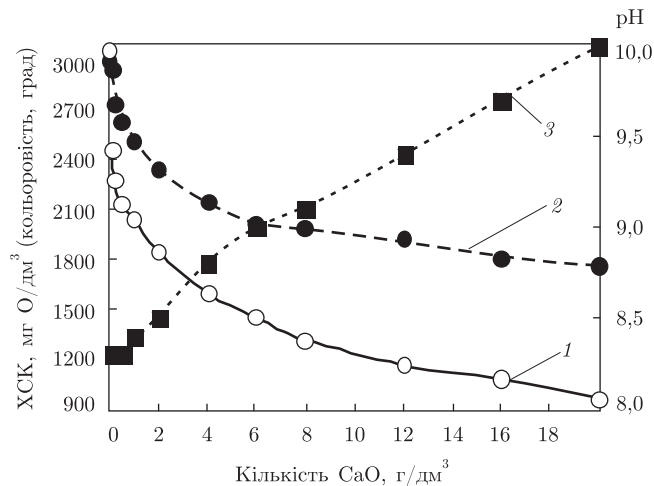


Рис. 1. Вплив кількості доданого оксиду кальцію на ХСК (1), кольоровість (2) і рН середовища (3) дренажної води полігона № 5

Коагуляційні методи очищення з використанням оксиду кальцію та сульфатів заліза й алюмінію широко застосовуються для очищення стічних вод, у тому числі і дренажних вод полігонів ТПВ [2].

На рис. 1 наведено результати обробки дренажної води полігона № 5 оксидом кальцію. Ці результати показують, що при використанні цього реагенту досягається досить високий ступінь очищення від органічних речовин (36–40% за ХСК і 58–69% за кольоровістю). Проте для досягнення такого результату витрачається значна кількість реагенту і відчутно підвищується рН середовища. Це в свою чергу вимагатиме додавання значної кількості кислоти для коректування рН до значень 4–6 перед подачею фільтрату на мембранну обробку з метою попередження випадіння осадів карбонатів кальцію та магнію, що зумовить збільшення капітальних і експлуатаційних витрат.

При використанні за коагулянти сульфату заліза та сульфату й оксисульфату алюмінію було встановлено, що криві ХСК і кольоровості мають вузький мінімум при рН 5. Як видно з рис. 2, а, ступінь очищення за ХСК при застосуванні сульфату заліза становить 24,4%, знебарвлення — 64,2%. При додаванні в дренажну воду сульфату й оксисульфату алюмінію ступінь очищення за ХСК у першому випадку досягає 41,2, знебарвлення — 76,9%, у другому — відповідно, 46,8 і 73,6%.

Згідно з даними [10], найбільш ефективно очищення коагуляцією від речовин, які зумовлюють кольоровість води, досягається у вузькій області рН, яка для солей алюмінію становить 4,2–6,2, для солей заліза — 3,5–5, що відповідає найкращим умовам формування високозаряджених позитивних гідросокомплексів. Збіг значень рН, при яких процес коагуляції залізними й алюмінієвими коагулянтами відбувається найбільш ефективно, може бути пояснений двома моментами. З одного боку, мелаїдини, що присутні в воді, у розчинах при рН > 3 існують у вигляді поліонів, негативний заряд яких знижується при віддаленні від рН 5 із наближенням до ізоелектричної точки, що знаходиться при значеннях рН, близьких до нуля, погіршуючи тим самим здатність адсорбуватися на позитивно заряджених гідросокомплексах алюмінію та заліза. З підвищення рН до 8 відбувається пригнічення кислотної дисоціації меланоїдинів [9]. З іншого боку, цьому сприяє сольовий склад очищеної води, що містить ~ 7000 мг/дм³ хлоридів і сульфатів натрію, калію, кальцію та магнію.

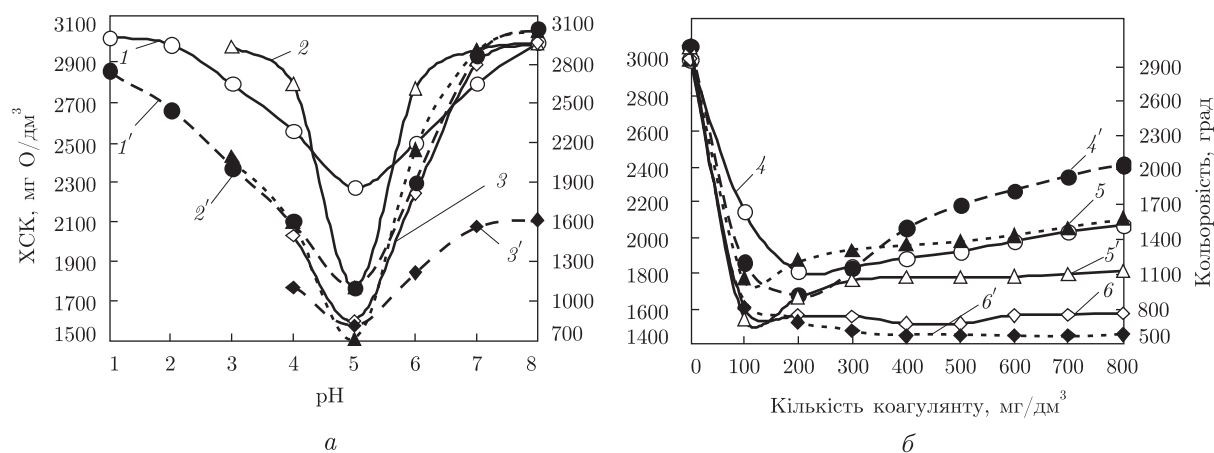


Рис. 2. Вплив рН середовища (1, 1', 2, 2', 3, 3') (а) і кількості введеного коагулянту (4, 4', 5, 5', 6, 6') (б) на ХСК (1–6) і кольоровість (1'–6') дренажної води полігона № 5 при обробці сульфатом заліза (1, 1', 4, 4'), сульфатом (2, 2', 5, 5') і оксисульфатом алюмінію (3, 3, 6, 6')

Залежність ефективності видалення органічних речовин від кількості введеного коагулянту (рис. 2, б) показує, що введення до дренажної води коагулянтів спочатку приводить до різкого зниження ХСК і кольоровості; надалі у випадку сульфатів заліза й алюмінію спостерігається деяке зростання цих показників, що може бути пов'язаним із вичерпанням запасу лужності. У випадку оксисульфату алюмінію досягнуті значення ХСК і кольоровості лишаються практично постійними, оскільки цей коагулянт потребує значно меншого лужного резерву. При оптимальній дозі в 120 мг/дм³ зазначений коагулянт дозволяє досягти майже 50%-го очищення за ХСК і 80%-го знебарвлення. Застосування дрібної коагуляції, змішаного коагулянту — оксисульфату алюмінію та сульфату заліза в співвідношеннях 1 : 1 і 1 : 2, аніонних флокулянтів ЛТ-27 і ЛТ-31 і катіонного флокулянту С-573 у кількості від 0,01 до 10 мг/дм³ не привело до істотного покращення результатів. Очевидно, після осадження меланоїдинів і деяких інших органічних речовин залишаються більш низькомолекулярні сполуки, що не піддаються видаленню коагулянтами. Оптимальна доза для сульфату алюмінію дорівнює 120, для сульфату заліза — 200 мг/дм³, при цьому перший із зазначених коагулянтів знижує ХСК на 42,9, кольоровість — на 72,3%, другий — відповідно, на 39,4 і 69,9%. Порівняння коагулюючої здатності алюмінієвих і залізного коагулянтів із такої оксиду кальцію показує, що для досягнення аналогічних результатів необхідна кількість оксиду кальцію, що на порядок перевищує кількість зазначених коагулянтів.

Введення в дренажну воду іонів заліза або алюмінію можливе також в процесі електрокоагуляції, коли коагулюючі гідроксиди утворюються за рахунок гідратації катіонів металів, які виділяються в результаті їх анодного розчинення, причому при очищенні стічних вод віддають перевагу залізним анодам [11].

Електрокоагуляційна обробка дренажної води полігона № 5, як і при реагентній коагуляції, виявила залежність результату від вихідного значення рН при проведенні процесу — зниження цього показника з власного значення, що становить 8,3, до 7 дозволило зменшити ХСК на 15,3, із 7 до 6 — на 5,1, із 6 до 5 — на 2,0%. Зменшення кольоровості при рН 7 становило 86,6, при рН 6 — 90,6%, а надалі кольоровість практично не змінювалася (рис. 3, а).

У випадку електрокоагуляційного очищення доза введеного коагулянту визначається анодною щільністю струму (i_a) та тривалістю процесу обробки дренажної води (τ). Зі збіль-

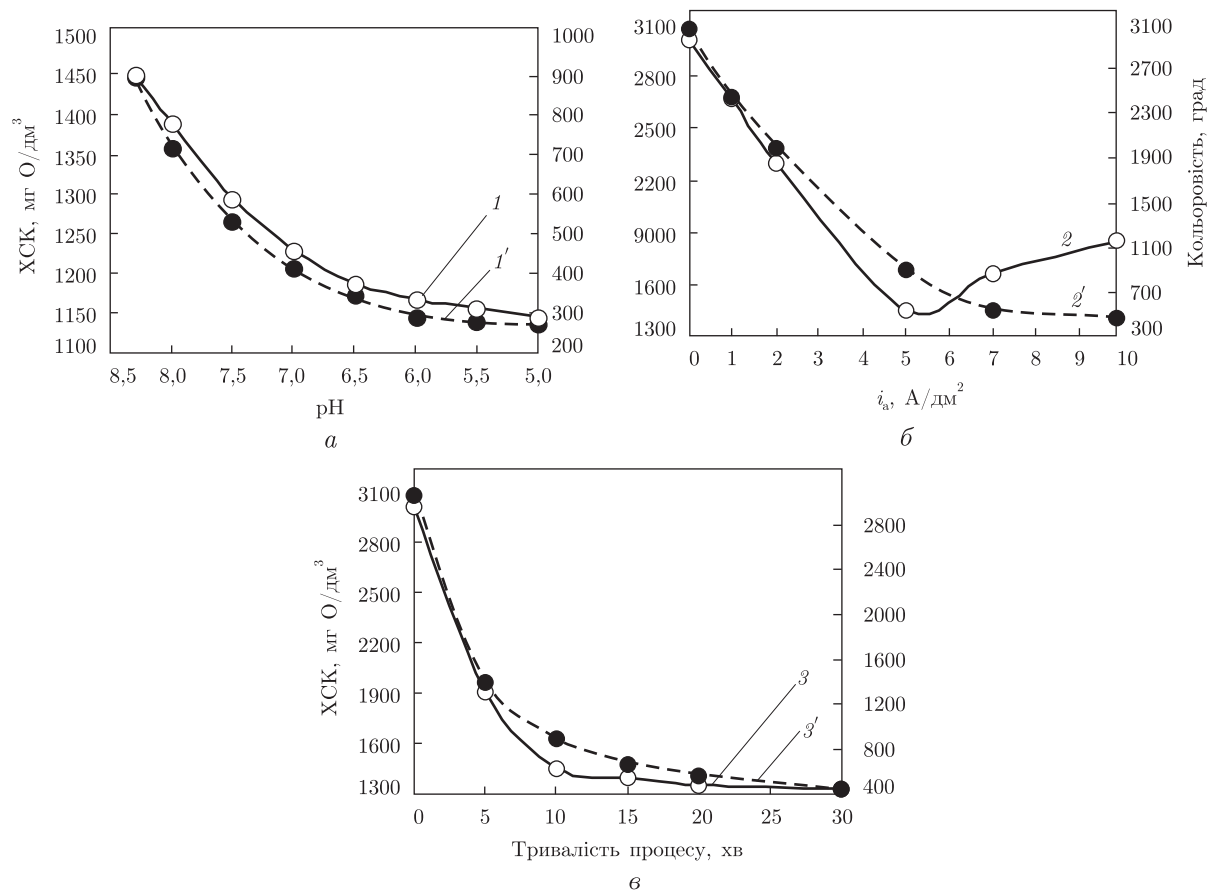


Рис. 3. Вплив рН середовища (1, 1') (а), анодної щільності струму (2, 2') (б) і тривалості процесу (3, 3') (в) на ХСК (1–3) і кольоровість (1'–3') дренажної води полігона № 5 при обробці електрокоагуляцією

шенням i_a від 1 до 5 А/дм² ХСК різко, на 51,8% знижується (рис. 3, б) за рахунок збільшення кількості іонів заліза, що надходять до фільтрату при розчиненні сталюого аноду, потім збільшення i_a призводить до деякого підвищення ХСК. Кольоровість в інтервалі 1–5 А/дм² знижується на 70,7%, надалі це зниження виражено не так помітно; загальний ступінь знебарвлення становить 85%. Дослідження терміну перебування оброблюваної води в електрокоагуляторі показало, що ХСК після 10 хв обробки залишається майже постійним, тоді як кольоровість продовжує знижуватися (рис. 3, в).

Одержані результати демонструють більш високий ступінь очищення дренажної води полігона № 5 від органічних речовин електрокоагуляцією, ніж реагентною коагуляцією (див. табл. 1), що пояснюється утворенням активніших гідроксидів, які мають більшу адсорбційну ємність порівняно з одержаними хімічним шляхом [11]. Крім того, при електрокоагуляції можливе протікання численних процесів, які можуть сприяти видаленню органічних речовин, — катодне відновлення і анодне окиснення органічних сполук, відновлення їх воднем і окиснення киснем, які виділяються відповідно на катоді й аноді внаслідок електролізу молекул води, електрохімічна деструкція та деструкція під дією активного хлору [11]. Завдяки підлюговуванню в прикатодній ділянці також спостерігається пом'якшення води за рахунок видалення лужноземельних елементів у вигляді карбонатів і гідроксидів; зменшується кількість амонійного азоту, що виділяється у вигляді аміаку або в результа-

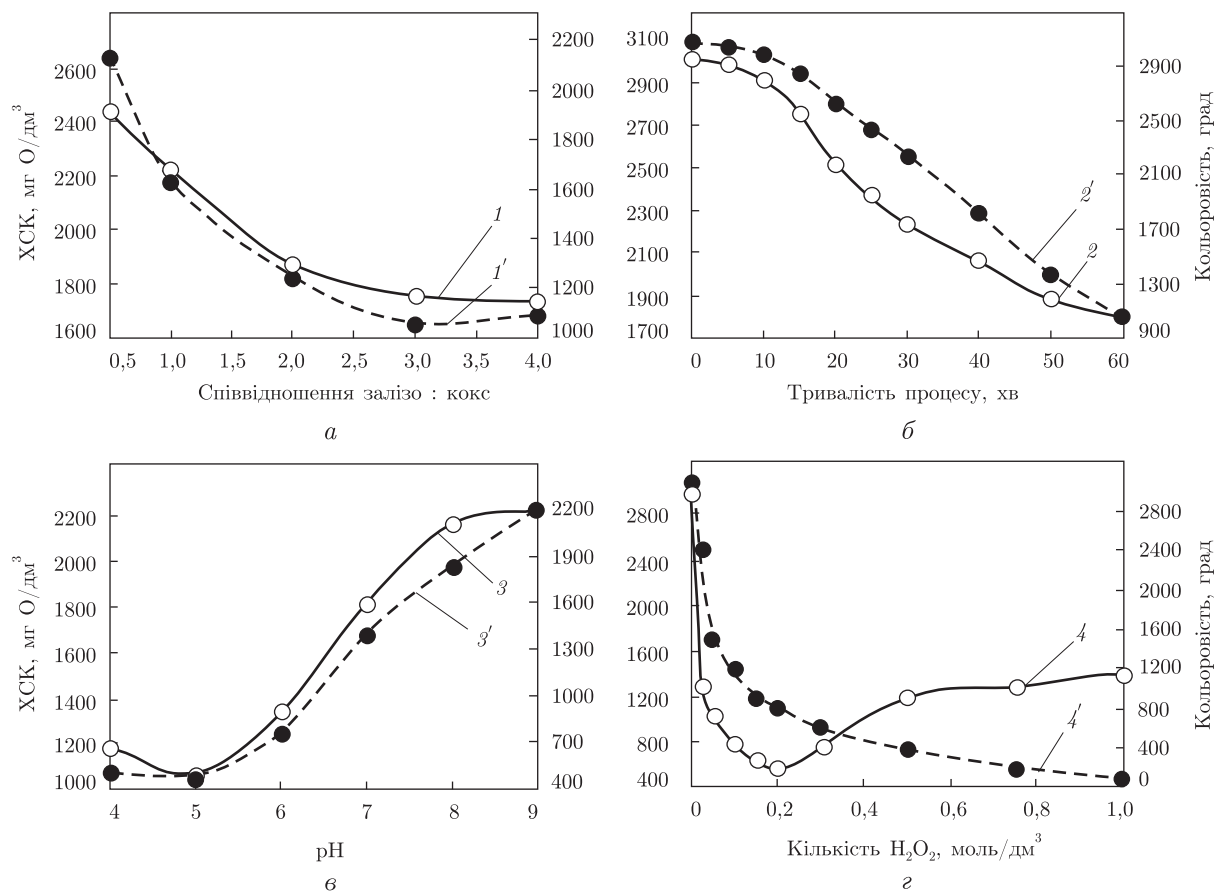


Рис. 4. Вплив співвідношення залізо : кокс у завантаженні гальванокоагулятора (1, 1') (а), тривалості процесу (2, 2') (б), вихідного значення рН (3, 3') (в) і кількості доданого перексиду водню (4, 4') (г) на ХСК (1-4) і (1'-4') дренажної води полігона № 5 при обробці гальванокоагуляцією

ті електроокиснення. Внаслідок сорбції і/або окиснювально-відновлюваних процесів знижується кількість хлоридів і сульфатів.

Проте, незважаючи на перелічені переваги, слід відзначити, що електрокоагуляція ставить свої вимоги до технології обробки води: необхідність наявності електрообладнання (випрямлячі струму, електроцити, електроарматура), підготовка більш кваліфікованого персоналу, періодична заміна електродного блоку. Набагато простіший в апаратурному оформленні і не потребує зовнішнього джерела струму метод гальванокоагуляції, що ґрунтується на процесах, які виникають під час контактування очищуваної води та повітря з гальванопарою — сумішшю матеріалів із різними електрохімічними потенціалами [11].

При проведенні досліджень з очищення дренажної води полігона була використана гальванопара з напівелементів залізна стружка — кокс, співвідношення яких у завантаженні гальванокоагулятора (Q) є істотним фактором регулювання ефективності процесу очищення. Дані, наведені на рис. 4, а, показують, що при $Q = 3 : 1$ ступінь очищення за ХСК і знебарвлення дренажної води досягає максимуму і надалі практично не змінюється.

Варіювання умов проведення процесу фазоутворення за рахунок тривалості процесу та рН очищуваної води дозволило обрати зазначені параметри гальванокоагуляційної обробки. Так, ступінь очищення за ХСК стає помітним через 30 хв і після 40 хв майже не змінюється

(рис. 4, б). Збільшення значення рН, при якому відбувається процес, від власного викликає підвищення ХСК і кольоровості, тоді як зменшення цього показника до 5 дозволяє знизити ХСК на 64,5%; при подальшому зниженні рН зменшення ХСК невеликі (рис. 4, в).

Як показують дані, наведені в табл. 1, після обробки дренажної води гальванокоагуляцією зменшується не тільки вміст органічних забруднювачів, але і деякі інші показники. Насамперед звертає на себе увагу той факт, що знижується твердість дренажної води і концентрація кольорових і важких металів до слідової кількості. Причиною цього можуть бути декілька процесів, що відбуваються одночасно: сорбція катіонів металів гідроксидами заліза (III) і гетитом, які продукуються під час гальванокоагуляції; взаємодія іонів металів із гідроксильними іонами з утворенням гідроксидів; відновлення іонів кольорових металів на поверхні катодно-поляризованого коксу; взаємодія Fe_2O_3 із гідроксидами інших металів з осадженням їх у вигляді феритів [11, 12]. Приблизно на тритину знижується концентрація іонів амонію, що може бути пов'язане з окиснювально-відновлювальними процесами або комплексоутворенням. Залишкова кількість аніонів Cl^- і SO_4^{2-} нижче вихідної, що можна пояснити їх зв'язуванням в окисульфат і оксихлорид заліза [11].

Продуктування в процесі гальванокоагуляції значної кількості іонів Fe^{2+} дозволяє використати для вилучення органічних сполук із дренажної води полігона реагент Фентона (систему $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$) [8]. На рис. 4, з наведено залежність показників гальванокоагуляційного очищення від кількості доданого пероксиду водню. При концентрації H_2O_2 0,2 моль/дм³ спостерігається максимальний ступінь очищення фільтрату за ХСК, який становить 81,4%. З подальшим підвищенням дози H_2O_2 ступінь очищення знижується. Скоріше за все, це пов'язане з поступовим зростанням фракції органічних речовин в реакційній суміші, що не піддаються окисненню в даному процесі.

Проведені дослідження показали ефективність гальванокоагуляції в очищенні дренажної води полігона № 5 від органічних забруднювачів. Крім того, мікроструми, які утворюються в полі гальванопари, згубно діють на патогенну мікрофлору стічних вод, забезпечуючи тим самим їх глибоке знезараження. І незаперечною перевагою цього методу очищення є його економічність і простота апаратного оформлення [11, 12].

Таким чином, проведені дослідження показали, що з розглянутих методів домембранного очищення дренажних вод полігона № 5 — окиснювальних, сорбційних і коагуляційних, найбільш придатними можна вважати останні. При проведенні реагентної коагуляції активність коагулянтів може бути розташована у ряд окисульфат алюмінію > сульфат алюмінію > сульфат заліза > оксид кальцію. Щодо електрохімічних методів, більш бажаною доцільно вважати гальванокоагуляцію, незаперечною перевагою якої є економічність і простота апаратного оформлення процесу.

1. Краснянский М. Е. Утилизация и рекуперация отходов. – Донецк: Лебедь, 2004. – 122 с.
2. Экологическая биотехнология / Под ред. К. Ф. Форстера и Д. А. Вейза. – Ленинград: Химия, 1990. – 383 с.
3. Варнавская А. И. Анализ условий образования и состава сточных вод полигонов твердых бытовых отходов // Экология и промышленность. – 2008. – № 1. – С. 7–14.
4. Поворов А., Павлова В., Ерохина Л. И. и др. Комплексная установка по очистке дренажных вод полигонов твердых отходов // Тез. 2-го Междунар. конгресса по управлению отходами. – Москва, 2001. – С. 159–160.
5. Шлее Ю., Никогосов Х. Н., Ткачев А. А. Современные технологии строительства полигонов для захоронения отходов с использованием геосинтетических материалов // Экология и пром-ть России. – 2003. – № 1. – С. 18–22.

6. Гончарук В. В., Шкавро З. Н., Бадеха В. П. и др. Очистка дренажной воды свалок твердых бытовых отходов с использованием оксида кальция для предмембранной обработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – **13**. – С. 605–612.
7. Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. и др. Очистка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов баромембранными методами // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, № 5. – С. 462–471.
8. Сычев А. Я., Исаак В. Г. Гомогенный катализ соединениями железа. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 217 с.
9. Сапронов А. Р., Жушман А. И., Лосева В. А. Общая технология сахара и сахаристых веществ. – Москва: Пищевая пром-ть, 1979. – 464 с.
10. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. – Москва: Наука, 1977. – 356 с.
11. Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинэу: Изд.-полиграф. центр Молдав. гос. ун-та, 2003. – 414 с.
12. Феофанов В. А., Дзюбинский Ф. А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. – Магнитогорск: ООО “МиниТип”, 2006. – 368 с.

*Институт колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 23.03.2011

M. M. Balakina

The efficiency of premembrane purification methods for landfill leachate

The variants of premembrane purification methods for landfill leachate (oxidation, sorbtion, coagulation) are investigated. The methods of coagulation are the most suitable for these purposes. The coagulant activity at the reagent coagulation can be disposed in the row: aluminum oxysulphate > aluminum sulphate > ferrum sulphate > calcium oxide. As to electrochemical methods, the galvanocoagulation must be considered as the most preferable, since the economy and the simplicity of its apparatus design are an undoubted advantage.