

**В.В. Гончарук, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук,
В.Ф. Скубченко, Н.В. Ярошевская, В.Р. Муравьев,
М.В. Милюкин, И.Я. Пищай**

ПРЕДМЕМБРАННАЯ ОБРАБОТКА ДРЕНАЖНЫХ ВОД СВАЛОК ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Исследована эффективность предметранной очистки дренажных вод свалок твердых бытовых отходов с применением окислителей, адсорбентов, коагулянтов и флокулянтов. Определены оптимальные значения рН процессов коагуляции и концентрации вводимых коагулянтов. Показано, что для очистки дренажных вод наиболее эффективна коагуляция основным сульфатом алюминия. Результаты испытаний опытной установки, включающей узлы коагуляции и обессоливания обратным осмосом дренажной воды свалки твердых бытовых отходов, показали возможность получения пермеата, отвечающего нормам сброса в канализацию.

Дренажные воды свалок твердых бытовых отходов относятся к особо загрязненным, экологически опасным минерализованным сточным водам с высоким содержанием органических веществ [1]. Для очистки таких вод все более широкое применение находит метод обратного осмоса [2, 3], позволяющий очищать ее одновременно от органических, неорганических и бактериальных загрязняющих веществ при комнатной температуре. Однако успешность обратного осмоса во многом зависит от эффективности предварительной подготовки подаваемой на мембраны воды. При этом наиболее сложным вопросом является предотвращение загрязнения мембран органическими соединениями, которые, концентрируясь на мембранной поверхности, образуют гелеобразные слои, что ведет к резкому снижению удельной производительности, а зачастую и задерживающей способности мембран [4].

Для предварительной обработки подаваемой на мембраны воды применяют хлорирование [5, 6], адсорбцию на активном угле [5, 7, 8]; часто первой ступенью в очистке сточных вод является реагентное коагулирование при преимущественном использовании извести [8]. В то же время, по данным [5, 9], использование коагулянтов, содержащих железо и алюминий, более предпочтительно, чем известкование.

С целью выбора эффективного метода предметранной подготовки дренажных вод свалок твердых бытовых отходов проведены исследова-

ния по сопоставлению окислительных и сорбционных методов, а также реагентной коагуляции.

Методика эксперимента. В опытах использовали пробы дренажных вод действующей свалки твердых бытовых отходов в с. Большие Дмитровичи (полигон № 5) и закрытой в 1986 г. свалки в с. Пирогово (полигон № 1) Киевской области.

Загрязненность дренажных вод органическими веществами оценивали по величине ХПК и цветности. ХПК определяли методом бихроматной окисляемости [10], цветность – колориметрически [11].

Для идентификации ограниченно летучих органических соединений, содержащихся в дренажной воде, применяли методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрографии с использованием приборов HPLC 5960 и GC/MS/5872 A. Среди указанных веществ, общее содержание которых составило ~ 2,2 г/дм³, были обнаружены в основном меланоидины различной молекулярной массы, а также некоторое количество амидинов, синтетических и биологических ПАВ.

Результаты и их обсуждение. Исследование сорбционных методов подготовки вод показало их низкую эффективность. Так, обработка дренажной воды полигона № 5 монтмориллонитом позволила снизить ХПК с 3010 до 2754 мг О/дм³ и цветность с 3072 до 2778 град, т.е. менее чем на 10%; разница между данными, полученными при использовании клиноптилолита и приведенными выше, не превышала ошибки опыта (2712 мг О/дм³ и 2740 град).

Более эффективным оказался диоксид марганца марки Pyrolox (компания "American Minerals Inc.", Эль Пасо, Техас); его использование снизило ХПК на 18,5 и цветность на 39,9%. Применение активного угля марки F-300 позволило достичь степени очистки по ХПК 74,8 и обесцвечивания – 95,8%. Однако менее чем через два часа после начала эксперимента степень очистки по ХПК снизилась до 19,8% – из-за большого количества примесей в очищаемой дренажной воде адсорбционная емкость угля быстро исчерпалась.

Эффективность окислительных методов также оказалась довольно низкой. Обработка дренажной воды полигона № 5 гипохлоритом кальция позволяла обесцветить ее более чем на 90%, однако снижение ХПК не превышало 10%. Причина этого, по-видимому, заключается в особенностях действия окислителей на меланоидины, обуславливающие цветность исследуемой воды. Они представляют собой темно-коричневые продукты сложного окислительно-восстановительного взаимодействия веществ, содержащих свободные карбоксильные или гликозидные гидроксильные группы, с аминосоединениями, аммиаком или простыми пептидами [12, 13]. Сравнение изменения цветности и ХПК дренажной

воды при обработке хлорирующим агентом позволяет предположить, что в этом процессе не затрагивается основной скелет меланоидинов, как это было установлено для гумусовых веществ, где воздействие хлора не носит деструктивного характера и сводится к окислению аминных и, главным образом, гидроксильных групп в соответствующие карбонильные соединения, а обесцвечивание является результатом окисления функциональных групп и нарушения системы сопряженных связей [14].

При обработке гипохлоритом кальция дренажной воды полигона № 1 общая картина соответствовала описанной, однако обесцвечивание при этом достигало не более 70, а снижение ХПК – 7%, что можно объяснить большей стабильностью к окислению дренажной воды полигона, не действующего с 1986 г., подвергавшейся в течение достаточно длительного времени воздействию многочисленных факторов, что привело к стабилизации ее состава.

Озонирование указанной воды также позволило снизить ее ХПК незначительно (лишь на 7,8%), при этом степень обесцвечивания составила ~85%.

Коагуляционные методы с использованием извести, солей алюминия и железа, а также полимерных флокулянтов широко используются для очистки сточных вод [5, 8, 9], в том числе и дренажных вод свалок твердых бытовых отходов [1].

В наших исследованиях в качестве коагулянтов были испытаны оксид кальция, сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (СЖ), сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (СА) и основной сульфат алюминия (ОСА) с модулем основности 2,75 (завод "Коагулянт", г. Пологи Запорожской обл.). Кроме этого, были испытаны флокулянты при их совместном действии с коагулянтами: катионный С-573 (фирма "СУТЕС") и анионные Magnaflok LT-27 и Magnaflok LT-31 (фирма "Allied Colloids").

Оптимальную дозу коагулянта определяли методом пробного коагулирования в цилиндрах вместимостью 200 см³, количество добавляемого коагулянта пересчитывали на соответствующий оксид. Значения рН среды корректировали добавлением серной кислоты или гидроксида натрия. Растворы флокулянтов готовили в соответствии с методиками [15, 16].

В табл. 1 представлены результаты очистки дренажной воды полигона № 5 оксидом кальция. Как видно, при использовании в качестве коагулянта оксида кальция достигается высокая степень очистки как по ХПК, так и по цветности (соответственно 36 – 40 и 58 – 69%), однако при этом затрачивается значительное количество реагента. Кроме того, в дальнейшем необходима корректировка значений рН добавлением кислоты до 4 – 6 для предотвращения выпадения на мембранах карбонатов кальция и магния (так называемый рН-контроль) [5, 17], что может отразиться на капитальных и эксплуатационных затратах.

Таблица 1. Показатели дренажной воды полигона № 5 до и после обработки оксидом кальция

C_{CaO_2} , г/дм ³	ХПК, мг О/дм ³	Степень очистки, %	Цветность, град	Степень обесцвечи- вания, %	рН
0	3 010	—	3 072	—	8,3
0,1	2 954	1,9	2 464	19,8	8,3
0,2	2 748	8,7	2 288	25,5	8,3
0,5	2 642	12,2	2 132	30,6	8,3
1,0	2 522	16,2	2 048	33,3	8,4
2,0	2 346	22,1	1 857	39,6	8,5
4,0	2 148	28,6	1 784	41,9	8,8
6,0	2 090	30,6	1 654	46,2	9,0
8,0	1 988	34,0	1 318	57,1	9,1
12,0	1 924	36,1	1 164	62,1	9,4
16,0	1 812	39,8	1 080	64,8	9,7
20,0	1 766	41,3	956	68,9	10,0

Концентрация водородных ионов в очищаемой воде является одним из факторов, определяющих процесс коагуляции. ХПК и цветность дренажной воды полигона № 5 без введения коагулянта остаются практически постоянными при рН 4 – 10; за пределами этих значений наблюдаются две области снижения ХПК и цветности (рис. 1).

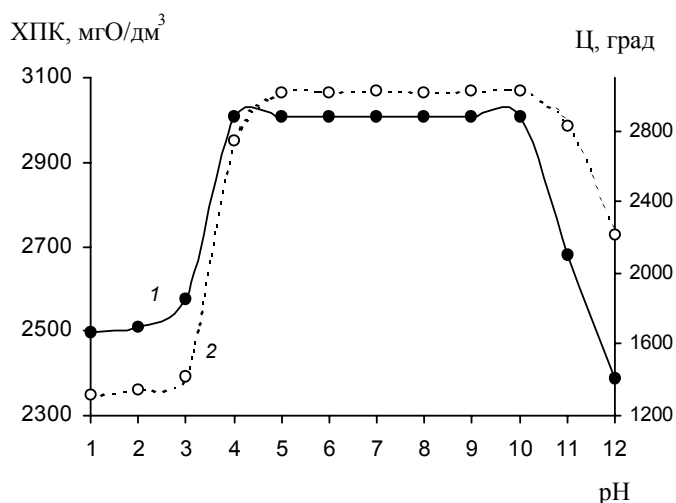


Рис. 1. Зависимость ХПК (1) и цветности (2) дренажной воды полигона № 5 от рН среды

Указанные изменения в кислотной области вызваны достижением изоэлектрической точки меланоидинов, находящейся при значении рН, близком к нулю [12]. В этой области рН меланоидины частично коагулируют в результате нейтрализации заряда и потери их макромолекулами и мицеллами устойчивости, объединяясь в более крупные агрегаты. В щелочной области коагуляцию обеспечивают образующиеся в данных условиях гидроксиды магния и кальция [18], содержание которых в очищаемой дренажной воде соответственно 88 и 100 мг/дм³.

Введение в дренажную воду 100 мг/дм³ СЖ резко меняет характер процесса – кривые ХПК и цветности имеют узкий минимум при рН 5 (рис. 2, кривые 1, 1'), хотя считается, что коагулянты, содержащие железо, мало чувствительны к изменению рН [19, 20]. Степень очистки по ХПК при этом составляет 24,4, а обесцвечивания – 64,2%. При добавлении в дренажную воду СА (рис. 3, кривые 1, 1') и ОСА (рис. 3, кривые 3, 3') по 100 мг/дм³ наблюдаются аналогичные зависимости. При этом степень очистки по ХПК в первом случае достигает 41,2, а обесцвечивания – 76,9%, во втором – соответственно 46,8 и 73,6%.

Благодаря специфике строения меланоидины в растворах (при рН > 3) существуют в виде полианионов [12]. Согласно [20] наиболее эффективная очистка от веществ, обуславливающих цветность воды, достигается в узком диапазоне рН, который для солей алюминий составляет 4,2 – 6,2, для солей железа – 3,5 – 5, что отвечает наилучшим условиям формирования высокозаряженных положительных гидроксокомплексов. Совпадение значений рН, при которых процесс коагуляции разными коагулянтами протекает наиболее эффективно, по-видимому, обусловлен как состоянием самих меланоидинов, отрицательный заряд которых снижается при удалении от рН 5 с приближением к изоэлектрической точке и подавлением их кислотной диссоциации при приближении к рН 8 [12], так и солевым составом очищаемой дренажной воды, содержащей ~ 7 000 мг/дм³ хлоридов и сульфатов натрия, калия, кальция и магния.

Представленные на рис. 2 и 3 зависимости процесса удаления примесей дренажной воды полигона № 5 от концентрации введенных коагулянтов при рН 5 показывают, что вначале происходит резкое снижение ХПК и цветности. Затем в случае СЖ (рис. 2, кривые 2, 2') и СА (рис. 3, кривые 2, 2') наблюдается некоторый рост этих показателей, что, по-видимому, связано с исчерпанием запаса щелочности. В случае ОСА достигнутые значения ХПК и цветности остаются практически постоянными (рис. 3, кривые 4, 4'), так как этот коагулянт требует значительно меньшего щелочного резерва.

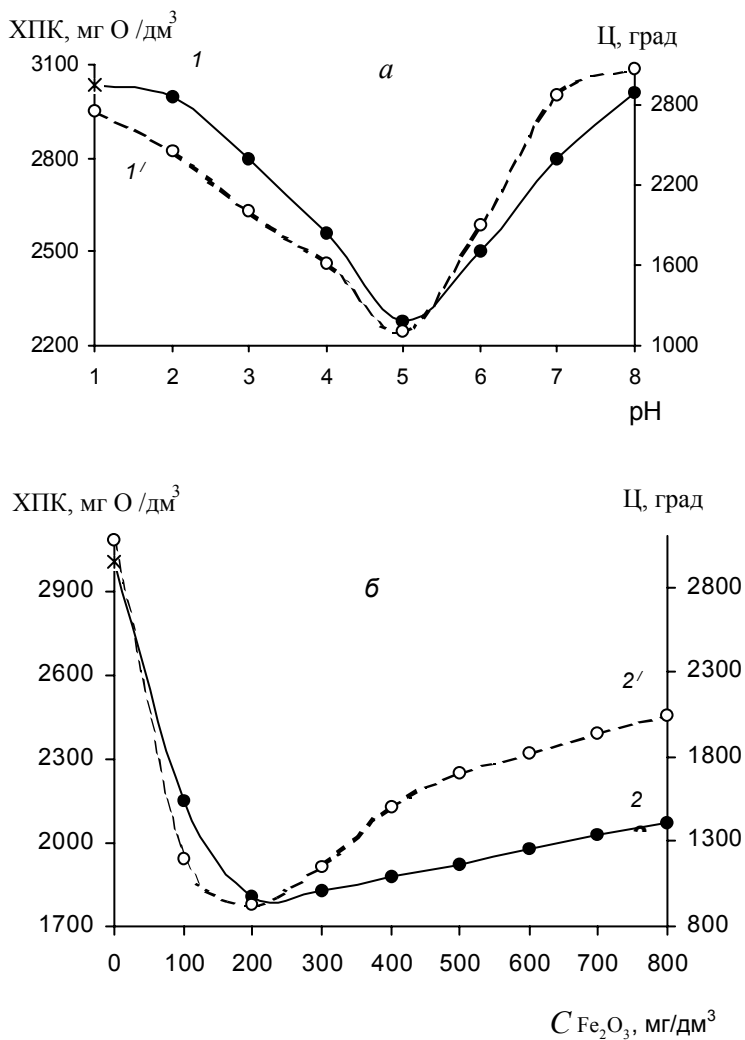


Рис. 2. Влияние pH среды (а, 1, 1') и концентрации коагулянта (б, 2, 2') на ХПК (1, 2) и цветность (1', 2') дренажной воды полигона №5 при обработке СЖ

Сравнение коагулирующей способности СЖ, СА и ОСА с таковой оксида кальция (табл. 1, 2) свидетельствует, что для достижения результатов, сравнимых с эффектом применения СА, ОСА или СЖ, необходимо количество оксида кальция, на порядок превышающее количество перечисленных коагулянтов.

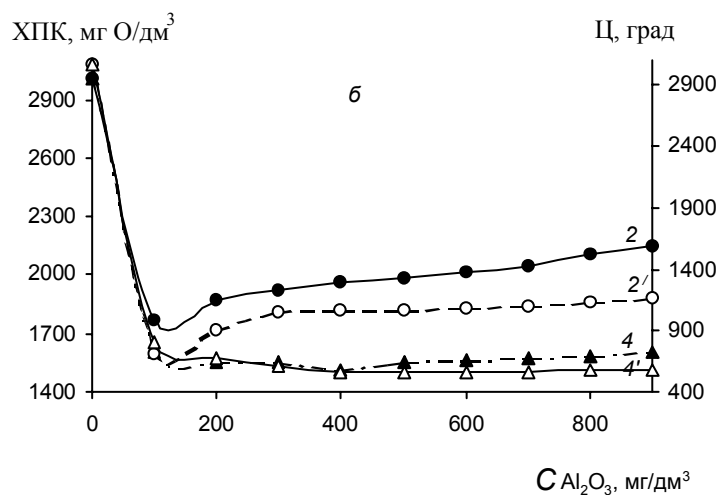
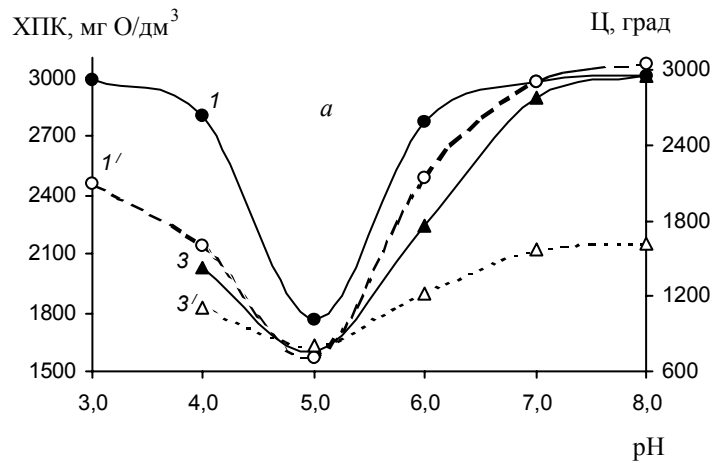


Рис. 3. Влияние рН среды (а, 1, 1', 3, 3') и концентрации коагулянта (б, 2, 2', 4, 4') при обработке дренажной воды полигона №5 СА (1, 1', 2, 2') и ОСА (3, 3', 4, 4') на ХПК (1 – 4) и цветность (1' – 4')

Необходимо отметить, что при очистке дренажной воды полигона № 5 наиболее эффективным оказался ОСА, позволивший достичь почти 50%-ной степени очистки по ХПК и 80%-ного обесцвечивания (см. табл. 2). Применение дробной коагуляции, смешанного коагулянта ОСА и СЖ в соотношении 1:1 и 1:2, анионных флокулянтов ЛТ-27 и ЛТ-31 и катионного флокулянта С-573 в количестве от 0,01 до 10 мг/дм³ не привело к существенному улучшению результатов. Очевидно, после осаж-

дения меланоидинов и некоторых других органических веществ остаются более низкомолекулярные соединения, не поддающиеся удалению коагулянтами.

Таблица 2. Оптимальные дозы коагулянтов при обработке дренажной воды полигонов №№ 5 и 1

Коагулянт	Оптимальная концентрация, мг/дм ³	ХПК, мг О/дм ³	Степень очистки, %	Цветность, град	Степень обесцвечивания, %
Полигон № 5					
СЖ	200	1 810	39,4	924	69,9
СА	150	1 720	42,9	852	72,3
ОСА	120	1 536	49,0	608	80,2
Полигон № 1					
ОСА	150	780	61,7	610	71,3
СЖ	150	920	54,6	626	70,2

Обработка дренажной воды полигона № 1 ОСА и СЖ в количестве 100 мг/дм³ при разных значениях рН позволила установить, что оптимальным для ОСА является рН ~ 6 (рис. 4, кривые 1, 1') и для СЖ – рН ~ 5 (рис. 4, кривые 3, 3'). На основании анализа результатов, представленных на рис. 4 (кривые 2, 2' для ОСА и кривые 4, 4' для СЖ), в табл. 2 приведены оптимальные дозы этих коагулянтов. Данные указанной таблицы свидетельствуют также о более глубокой очистке коагулянтами дренажной воды полигона № 1, чем полигона № 5, что, вероятно, связано с превращениями, произошедшими с органическими соединениями из-за их взаимодействия друг с другом и с веществами окружающей среды с момента закрытия полигона; при этом ОСА позволяет достичь более эффективных результатов, чем СЖ.

Завершающей стадией очистки дренажной воды с последующим отстаиванием было фильтрование через зернистую загрузку. При этом из воды удаляли примеси, размер которых на несколько порядков меньше размера проточных каналов зернистого слоя. Задержание астабилизированных при реагентной обработке воды примесей, устойчивых к коагуляции в объеме, происходило либо за счет их адгезионного взаимодействия с поверхностью проточных каналов зернистого фильтра, либо за счет коагуляции присутствующих в воде примесей непосредственно на

поверхности проточных поровых каналов, что принято называть контактной коагуляцией. Исследование эффективности этого процесса проводили по методике пробного контактного коагулирования с использованием бумажных фильтров [21], поскольку вид кривых коагуляции при этом такой же, как и при использовании зернистого фильтра [22].

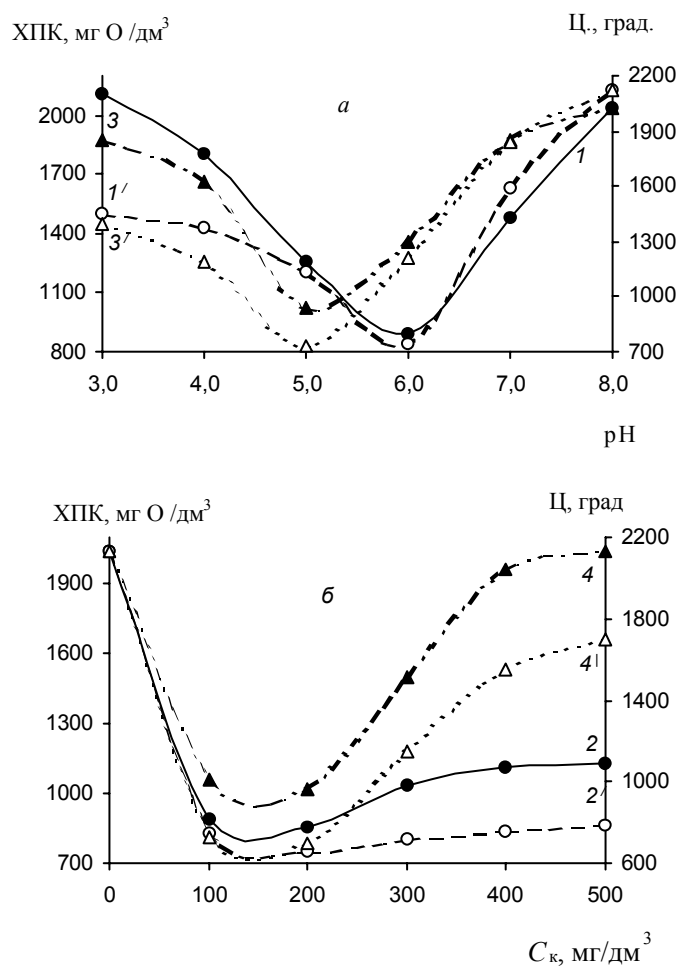


Рис. 4. Влияние рН среды (а, 1, 1', 3, 3') и концентрации коагулянта (б, 2, 2', 4, 4') при обработке дренажной воды полигона №1 СА (1, 1', 2, 2') и ОСА (3, 3', 4, 4') на ХПК (1–4) и цветность (1'–4')

Опыты проводили с СЖ, СА и ОСА. Фильтрование обеспечивало следующие показатели осветления и обесцвечивания воды: при использовании СЖ – 50 – 55, СА – 50 – 70 и ОСА – 70 – 75%. Дополнительная

обработка воды перед фильтрованием небольшими дозами коагулянта (10 – 15 мг/дм³ в пересчете на оксид металла) практически не повышала степень очистки, а большие дозы ухудшали показатели фильтрованной воды. Ввиду того, что при фильтровании без дополнительного введения реагента происходило не только осветление, но и достаточно заметное обесцвечивание, можно предположить, что в этом процессе доминирует контактная коагуляция.

На основании полученных данных для коагуляционной очистки исследованных дренажных вод свалок твердых бытовых отходов выбран ОСА. В условиях полигона № 5 были проведены испытания коагуляционной очистки дренажной воды. Условия испытаний: рН 5, доза ОСА – 120 мг/дм³ (в пересчете на Al₂O₃), ХПК очищенной дренажной воды – 1890 мг О/дм³ (степень очистки – 37,2%), цветность – 872 град бихромат-кобальтовой шкалы (степень обесцвечивания – 71,6%). После предварительной обработки ОСА дренажная вода была обработана обратным осмосом низкого давления. Полученный пермеат полностью отвечал нормам на сброс в канализационный коллектор (табл. 3).

Таблица 3. Показатели дренажной воды полигона № 5 до и после очистки коагуляцией ОСА и обратным осмосом

Показатель	Дренажная вода		Требования нормативного документа [23]
	до очистки *	после очистки **	
рН	8,9	6,3	6,0 – 9,0
Щелочность, мг-экв/дм ³	80	1,2	Не реглам.
Сухой остаток, мг/дм ³	8 030	732	< 10 000
Хлориды, мг/дм ³	2400	129,4	350
Сульфаты, мг/дм ³	48	62,7	400
Железо общее, мг/дм ³	4,5	0,49	2,5
Алюминий, мг/дм ³	0,2	Отс.	0,75
Кадмий, мг/дм ³	0,13	То же	0,05
Цинк, мг/дм ³	0,54	“ – ”	1,75
Свинец, мг/дм ³	0,30	“ – ”	0,1
ХПК, мг О/дм ³	3405	14,8	800

*Приведенные показатели определены в Научно-техническом центре испытания воды ИКХХВ НАН Украины по методикам [24]. **Анализы выполнены в лаборатории Киевского городского управления водопроводно-канализационного хозяйства.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что из используемых обычно методов предмембранной очистки сточных вод для дренажных вод полигонов №№ 1 и 5 наиболее пригодной является обработка коагулянтами, при этом эффективность коагулянтов можно расположить в ряд $ОСА > СА > СЖ > \text{оксид кальция}$.

Резюме. Досліджено ефективність домембранного очищення дренажних вод звалищ твердих побутових відходів із застосуванням окислювачів, адсорбентів, коагулянтів і флокулянтів. Визначені оптимальні значення рН процесів коагуляції й оптимальні концентрації коагулянтів. Показано, що з використаних методів для очищення дренажних вод найбільш ефективна коагуляція основним сульфатом алюмінію. Результати випробувань дослідної установки, що складається з вузлів коагуляції та знесолення зворотним осмосом дренажної води звалища твердих побутових відходів, показали можливість одержання пермеату, який відповідає нормам на скид у каналізацію.

*V.V. Goncharuk, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, V.F. Skubchenko,
N.V. Yaroshevskaya, V.R. Muravyov, M.V. Milukin, I.Ya. Pischay*

PREMEMBRANE TREATMENT OF DRAINAGE WATERS FROM DUMPS OF SOLID DOMESTIC WASTES

Summary

The efficiency of the premembrane purification of drainage waters from solid domestic waste dumps has been investigated using oxidizers, adsorbents, coagulants, and flocculants. The optimal pH values of the coagulation processes and optimal concentrations of introduced coagulants have been determined. It has been shown that the coagulation by basic aluminium sulfate is much effective for the purification of drainage waters as compared with all applied methods. The results of tests of the experimental plant including the units of coagulation and demineralization by the reverse osmosis of drainage water from solid domestic waste dumps have given the possibility to obtain permeate meeting norms for discharge it in sewerage.

1. *Экологическая биотехнология* / Под ред К.Ф. Форстера и Д.А. Вейза. – Л.: Химия, 1990. – 383 с.
2. *Schalk I., Timm G., Ringe H.* // *Korrespond. Abwasser.* – 1999. – **46**, N 8.– S. 1253 – 1258.
3. *Пат. 2207987 РФ, МКИ 7 C 02 F 9/10* / А.А.Поворов, В.Ф.Павлова, Л.В. Ерохина и др. – Оpubл. 10.07.03, Бюл. № 19.
4. *Карелин Ф.Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
5. *Potts D.E., Ahlert R.C., Wang S.S.* // *Desalination.* – 1981. – **36**, N 3. – P. 235 – 264.
6. *Pepper D.* // *Ibid.* – 1981. – **38**, N 1/3. – P. 403 – 417.
7. *Schippers J.S., Verdoun J., Hofman J.M.* // *Ibid.* – 1980. – **32**, N 1/3. – P. 103 – 112.
8. *Metrofanis E., Saravacos G.D.* // *Ibid.* – 1977.– **21**, N 1/3. – P. 235 – 240.
9. *Химия промышленных сточных вод* /Под ред. А. Рубина. – М.: Химия, 1988. – 360 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. *Сапронов А.Г., Колчева Р.А.* Красящие вещества и их влияние на качество сахара. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 347 с.
13. *Сапронов А.Р., Жушман А.И., Лосева В.А.* Общая технология сахара и сахаристых веществ. – М.: Пищ. пром-сть, 1979. – 464 с.
14. *Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В.* Окислители в технологии водообработки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 175 с.
15. *Рекламный проспект* фирмы "СУТЕС", 1999. – 10 с.
16. *Рекламный проспект* фирмы "Allied Colloids", 1999. – 9 с.
17. *Yanagi S., Mori C.* // *Desalination.* – 1980. – **32**, N 1/33. – P. 391 – 398.
18. *Справочник химика: В 6 т.* /Под ред. Б.П. Никольского, О.Н. Григорова, М.Е. Позина и др. – М.; Л.: Химия, 1965. – Т. 4. – 920 с.
19. *Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А.* Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – М.: Высш. шк., 1984. – 368 с.
20. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
21. *Руководство по химическому и технологическому анализу воды.* – М.: Стройиздат, 1971. – 272 с.

22. *Контактные осветлители при очистке воды* / Под ред. Д.М. Минца. – М.: Изд-во Минкоммунхоз РСФСР, 1955. – 172 с.
23. *Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва* (Розпорядження Київської міської адміністрації від 18.06.2003 р. № 1073). – С.10.
24. *Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа.* – М.: Изд-во СЭВ, 1990. – 119 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 19.09.2005