

УДК 628.62-278

Очистка дренажной воды свалок твердых бытовых отходов с использованием оксида кальция для предметранной обработки

В. В. ГОНЧАРУК, З. Н. ШКАВРО, В. П. БАДЕХА, Д. Д. КУЧЕРУК, А. М. СОВА, В. М. КОЧКОДАН

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского Национальной академии наук Украины, проспект Вернадского, 42, Киев 252680 (Украина)**E-mail: honch@kiev.ua*

(Поступила 27.04.05)

Аннотация

Исследована возможность использования процесса обработки оксидом кальция дренажной воды свалок твердых бытовых отходов в качестве метода предметранной подготовки. Разработана технологическая схема очистки дренажной воды с переработкой образующихся шламов в товарный продукт. Предложенная технология предполагает повторное использование полученных продуктов в данном технологическом процессе и утилизацию их в других отраслях народного хозяйства. Получены технологические зависимости изменения параметров баромембранных процессов после предварительной реагентной очистки дренажной воды свалок. Проведены испытания полупроизводственной установки в условиях полигона.

ВВЕДЕНИЕ

Создание полигонов для складирования твердых бытовых отходов больших городов предполагает отчуждение значительных земельных площадей и ведет к ухудшению экологической обстановки в близлежащих населенных пунктах [1]. Основная экологическая проблема связана с поступлением инфильтрата свалок в поверхностные и подземные воды, а с ними в колодцы питьевого назначения. В результате биохимических процессов, происходящих в пластах свалки, образуется инфильтрат, который собирается через дренажную систему в накопитель. Физико-химический состав инфильтрата меняется в зависимости от “возраста” свалок и геологических условий, тем не менее для него характерно высокое содержание минеральных (до 15 000 мг/дм³) и органических (показатель ХПК 4000–15 000 мг О/дм³) веществ. Кроме того, загрязняющие компоненты характеризуются высокой степенью дисперсности, преобладанием в их составе растворимых ве-

ществ и широким качественным спектром минеральных и органических соединений, что осложняет очистку дренажной воды свалок (ДВС).

В настоящее время нет единого, достаточно эффективного и экономичного метода очистки ДВС, и это определяет необходимость разработки технологической схемы, сочетающей различные способы очистки.

Исследования эффективности использования коагуляционного, адсорбционного, биологического способов очистки ДВС, как правило, носят поисковый характер [2]. Получены, например, обнадеживающие результаты биологической деструкции органических веществ анаэробным и аэробным способами. Однако предложенные методы обладают такими существенными недостатками, как необходимость применения дополнительных реагентов (в частности, фосфорных солей), проведения деминерализации и удаления целого ряда остаточных компонентов очищенной дренажной воды (ПАВ, тяжелые металлы, аммонийный азот и пр.) [2–6].

В случае использования для очистки ДВС адсорбентов (например, активированных углей, активного ила) их расход должен быть намного больше даже по сравнению с коагулирующими реагентами, потребность в которых на порядок выше необходимой для коагуляционной очистки воды из природных поверхностных источников [5, 7, 8].

В отличие от перечисленных выше методов обратный осмос как способ очистки дренажной воды свалок твердых бытовых отходов уже получил применение на практике [9, 10].

С учетом современных требований по созданию безотходных технологий и анализа зарубежного и многолетнего опыта Института коллоидной химии и химии воды (ИКХХВ) НАН Украины по переработке минерализованных шахтных, морских и дренажных вод наиболее рациональным и экономичным решением представляется их комплексная переработка с использованием обратного осмоса для разделения компонентов, который и лег в основу разрабатываемой безотходной технологии комплексной переработки ДВС твердых бытовых отходов. Применение этого метода позволяет получить воду, соответствующую нормативам на спуск в водоемы или городскую общесплавную канализацию и ряд ценных для народного хозяйства продуктов.

Как показал опыт работы действующих в настоящее время станций очистки ДВС твердых бытовых отходов, использование обратного осмоса дает наибольший эффект при очистке высокоминерализованных вод. Одним из важных преимуществ этого метода является его низкая энергоемкость. Однако несмотря на высокую степень очистки обратным осмосом проблема обессоливания ДВС остается сложной научной и технической задачей. Так, производственный опыт использования обратного осмоса (в частности, в установках фирмы Pall-Rohem) подтвердил его эффективность, но и выявил ряд недостатков, например низкий ресурс обратноосмотических модулей и большие расходы реагентов на отмывку мембран при непродолжительном времени межрегенерационных циклов. Кроме того, не решены вопросы утилизации образующихся при этом концентратов [9].

В принципе, повышение ресурса работы мембран можно обеспечить предварительной

очисткой ДВС, в частности реагентным способом, однако работ, посвященных этому вопросу, в научной литературе очень мало.

Современные требования по охране водных источников, почвы и атмосферы предполагают максимальную ликвидацию отходов, поэтому при разработке технологической схемы очистки ДВС необходимо учитывать возможность полной утилизации продуктов, получаемых в процессе обработки. Следовательно, выбор реагентов нужно проводить не только с учетом их эффективности и экономических предпосылок, но и с перспективой упрощения процесса переработки шламов в полезные для народного хозяйства продукты.

Выбор для предметной очистки ДВС такого реагента, как известь, основан на экономических, экологических (отсутствие вторичного загрязнения) предпосылках и сделан с учетом возможности регулирования физико-химических характеристик изменений примесей ДВС, как в твердом, так и в жидком и газообразном состояниях. Взаимодействие ионов кальция с органическими и минеральными компонентами позволяет выводить в осадок органоминеральные вещества. Одновременно с этим создание щелочной среды обеспечивает условия перевода азотсодержащих соединений в газовую фазу (в ДВС содержание аммонийного азота составляет от 350 до 1800 мг/дм³).

Цели данной работы – изучение эффективности предварительной очистки ДВС реагентным способом, в частности известкованием; исследование влияния такой обработки на технологические параметры баромембранных процессов; разработка технологической схемы очистки ДВС с учетом направлений утилизации отходов, образующихся в процессе очистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в лабораторных условиях на обратноосмотической ячейке (объем 300 мл, площадь мембраны 21.4 см²), оснащенной магнитной мешалкой, и в реальных условиях свалки на опытной установке (производительностью 0.5 м³/ч), разработанной в ИКХХВ НАН Украины. Про-

цесс нанофильтрации осуществляли в проточном режиме с использованием мембраны ОПМН-П при рабочем давлении 1 МПа, обратного осмоса – при давлении 1.5 МПа, регулируя степень отбора пермеата. В качестве объекта исследований использовали ДВС твердых бытовых отходов Киева (полигон № 5, с. Б. Дмитровычи, Киевская обл.).

Контроль качества очистки ДВС проводили по концентрации минеральных и органических веществ, определяя сухой и прокаленный остаток, ХПК, оптическую плотность, цветность, содержание ионов аммонийных солей и др. [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, для очистки очень загрязненной ДВС необходим достаточно высокий расход реагентов (табл. 1). Судя по показателям ХПК, видно, что после обработки различными реагентами ДВС остаточные концентрации органических веществ в ней практически одинаковы (см. табл. 1).

Следует отметить, что недостатком использования коагулянтов для осветления ДВС являются не только их высокий расход и связанное с этим повышение эксплуатационных затрат, но и усугубление проблемы утилизации образующихся в больших объемах шламов. Более того, такие шламы аморфны, и для них характерна более низкая водоотдача по сравнению с кальциевыми осадками, что требует дополнительных затрат на обезвоживание. Судя по значениям ХПК (см. табл. 1), степень очистки ДВС от органических веществ при использовании оксида кальция в сравнении с коагулянтами несколько выше. Содержание минеральных веществ в осветленном

ТАБЛИЦА 1

Результаты эффективности удаления органических веществ при очистке ДВС разными реагентами

Реагент	Концентрация, г/дм ³	ХПК*, мг О/дм ³	рН
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.50–0.80	4986/1879	4–5
FeSO ₄	0.55–0.75	5020/2030	8–9
MgSO ₄	0.55–0.80	5020/2193	10–11
CaO	30.0–40.0	5216/1568	12.7

*Первое значение – до очистки, второе – после.

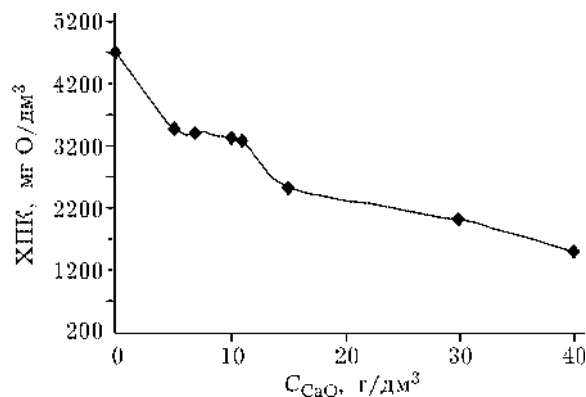


Рис. 1. Зависимость ХПК осветленной дренажной воды от концентрации оксида кальция.

инфильтрате при использовании CaO также уменьшается, поскольку карбонаты, сульфаты кальция, фосфаты магния и кальция и некоторые гидроксиды металлов, в частности Mg(OH)₂, выпадают в осадок.

Эффективность удаления органических веществ при известковании ДВС находится практически в прямой зависимости от концентрации оксида кальция (рис. 1).

При повышении концентрации органических и минеральных веществ в растворе (в частности, в концентрате, образующемся при очистке ДВС способом нанофильтрации) дозы оксида кальция, необходимые для обработки, возрастают (рис. 2). Данные по оптической плотности показывают, что после смешения концентрата нанофильтрации с исходной ДВС степень очистки смеси повышается, по-видимому, за счет дисперсионного взаимодействия наночастиц с более крупными ге-

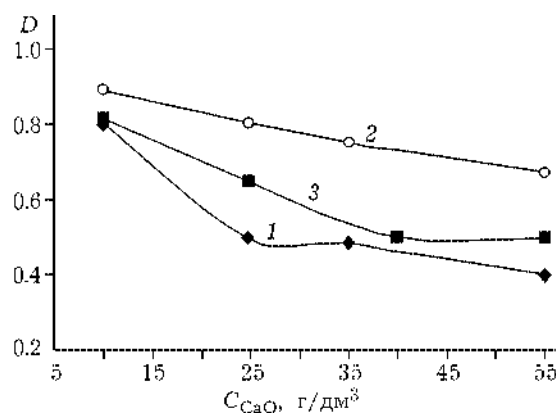


Рис. 2. Зависимость оптической плотности *D* осветленной дренажной воды свалки (1), концентрата после нанофильтрации дренажной воды (2) и их смеси в массовом соотношении 1 : 1 (3) от концентрации оксида кальция.

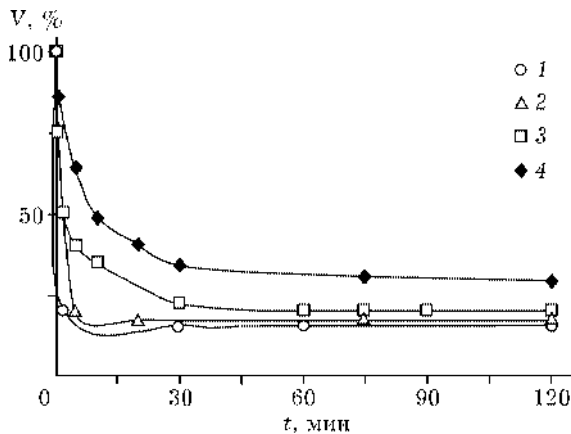


Рис. 3. Скорость седиментации V шламов, полученных при обработке известью дренажной воды свалки (1, 2), концентрата после нанофильтрации (4) и их смеси в массовом соотношении 1 : 1 (3). C_{CaO} , г/дм³: 25 (1), 30 (2), 40 (3, 4).

терогенными частицами (см. рис. 2). Процесс седиментации несколько замедляется при концентрациях CaO , превышающих 30 г/дм³, при этом увеличивается объем образующегося осадка (рис. 3). Видно, что более четкая зависимость седиментационных характеристик от концентрации оксида кальция характерна для начала процесса (интервал 15–30 мин). Далее свободное осаждение сменяется стесненным и последующим уплотнением осадка.

Снижение скорости седиментации и уплотнения осадков, полученных при осветлении концентрата после нанофильтрации более высокими концентрациями CaO , можно объяснить тем, что по сравнению с ДВС органические примеси в концентрате находятся в растворимом виде или в виде нанодисперсных частиц определенного размера, поэтому образующиеся агломераты имеют значительно меньшую гидравлическую крупность. Кроме того, содержание в концентрате минеральных и органических примесей настолько высоко, что он, по сути, представляет собой пересыщенный структурированный раствор, в котором процессы агрегации и обезвоживания несколько замедлены.

Нами экспериментально установлено, что при использовании метода нанофильтрации предварительный процесс осветления ДВС известью достаточно проводить при pH 10.0–10.5, и это позволяет значительно снизить расход оксида кальция (с 20–30 до 8–15 г/дм³). Дело в том, что такое количество CaO еще

недостаточно для образования агрегатов с гидравлической крупностью, обеспечивающей эффективную седиментацию, но благодаря размерам образующихся ассоциатов их можно задерживать при помощи нанофильтрации. Таким образом, процесс нанофильтрации может служить промежуточной стадией между реагентной очисткой и обратноосмотической деминерализацией ДВС. Применяя нанофильтрацию, можно одновременно уменьшать расход реагента на первой стадии очистки и проводить следующий обратноосмотический процесс деминерализации при более низком рабочем давлении. Извлечение на стадии предварительной очистки из раствора коллоидов, макромолекул, полизарядных ионов позволит значительно уменьшить осмотическое давление раствора в процессе обратного осмоса.

В разработанной технологической схеме очистки инфильтрата (рис. 4) предусмотрена подача ДВС, концентрата, полученного при ее очистке нанофильтрацией, и “известкового молока” в центральную подающую трубу вертикального отстойника, которая служит смесителем.

Известь дозируется автоматически по контролю pH воды. “Известковое молоко” готовится в отдельной емкости 10 гидравлическим перемешиванием с помощью насоса. После смешения компонентов в отстойнике 1 в осадок выпадает значительная часть органических и минеральных примесей. Осветленный раствор поступает в деаэратор 2, где барботируется воздухом. Ионы аммония в щелочной среде образуют молекулы NH_4OH , которые распадаются на NH_3 и H_2O . Аммиак легко отдувается воздухом и улавливается на выходе из отстойника в баке 9 серной кислотой, которая, поглощая аммиак, переводит его в соль $(NH_4)_2SO_4$ (азотное удобрение). Присутствие углекислоты в нагнетаемом воздухе способствует осаждению в конусное днище деаэратора карбоната кальция. Затем раствор поступает в карбонизатор 3, куда для полноты удаления ионов кальция подается углекислота. В результате образуется и осаждается твердая фаза карбоната кальция, и одновременно снижается pH (с 12.0 до 8.0). Все шламы из отстойников отводят в накопитель осадка 7, а инфильтрат сначала поступает на доосветление на напорные пес-

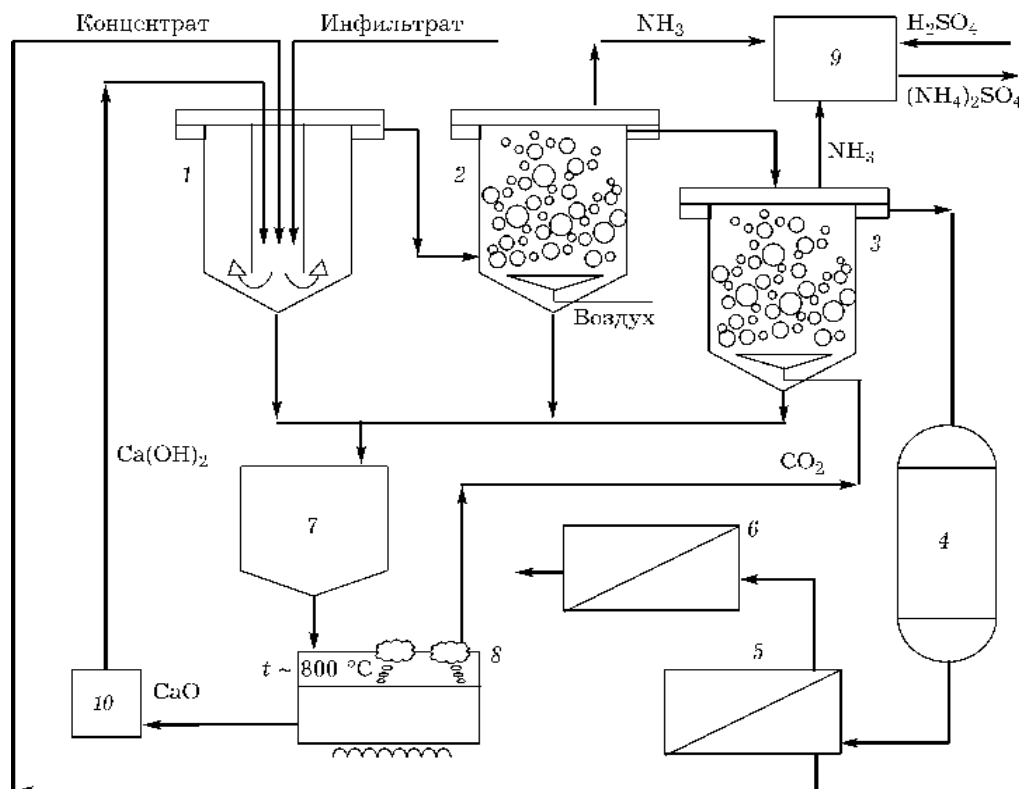


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема очистки дренажной воды свалки: 1 – вертикальный отстойник с встроенным смесителем, 2 – деаэратор, 3 – карбонизатор, 4 – напорный песчаный фильтр, 5 – модуль нанофильтрации, 6 – модуль обратного осмоса, 7 – емкость для сбора шлама, 8 – установка для обжига осадка, 9 – емкость для получения азотных удобрений, 10 – емкость для приготовления известкового молока.

чаные фильтры 4, затем на модуль нанофильтрации 5 с полупроницаемыми мембранами ОПМН-П. Пермеат после нанофильтрации подается для деминерализации на обратноосмотический модуль 6, а концентрат – в “голову” очистных сооружений, т. е. на реагентную стадию очистки. Концентрат от процесса обратного осмоса подлежит упариванию.

Экспериментальная апробация предложенной технологической схемы осуществлена на опытной установке на полигоне № 5.

Данные по эффективности очистки ДВС, полученные при проведении полупромышленных испытаний на полигоне, представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Эффективность очистки дренажной воды свалки (ДВС) на разных стадиях

Проба воды	Q, %	V, мкм/с	P, Па	pH	ХПК, мг О/дм ³	C _{NH₄⁺} , мг/дм ³	Содержание сухого остатка, мг/дм ³
Исходная ДВС	–	–	–	8,0	4956	1810–963	11000
Очищенный CaO	–	–	–	12,0	1620	856–440	4940
Пермеат нанофильтра	78	5,1	1,5	7,65–8,2	368	620–236	3320
Концентрат нанофильтра	22	5,1	1,5	8,2	5920		
Пермеат обратного осмоса				8,0–8,7		80–100	60–264

ТАБЛИЦА 3

Основные показатели обессоливания баромембранными методами ДВС, предварительно очищенной "известковым молоком"

Компоненты	Содержание, мг/дм ³ , после		
	известкования	наночистки	обратного осмоса
K ⁺	2199	1700	26
Na ⁺	1880	195	34
Ca ²⁺	–	16	2
Fe ³⁺	0,86	0,028	0,01
NH ₄ ⁺	610	323	80
Хлориды	2840	1850	57
Сухой остаток	5540		97
pH	7,35	7,07	9,56

Следует подчеркнуть, что при фильтровании предварительно неочищенной (исходной) ДВС производительность обратноосмотического модуля снижается примерно на 40 % после 2 ч работы.

Экспериментальными исследованиями, проведенными на полигоне № 5, установлено, что введение реагентной стадии и наночистки перед обратным осмосом позволяет значительно повысить его производительность и одновременно увеличить продолжительность межрегенерационных циклов. Этот эффект достигается за счет уменьшения влияния полидисперсных примесей, часть из которых удаляется сначала на стадии реагентной, а затем наночисточной очистки. Этим обеспечивается снижение осмотического давления ДВС, поступающей на обратноосмотический модуль. Результаты последовательной очистки ДВС оксидом кальция, наночисткой и обратным осмосом представлены в табл. 3.

Видно, что предварительная обработка ДВС известью и доочистка наночисткой с последующим обессоливанием обратным осмосом обеспечивают высокое качество ее очистки.

Используемые наночисточные мембраны задерживают высокомолекулярные органические вещества и полизарядные ионы, обеспечивая дальнейшее снижение осмотического давления в последующем обратноосмотическом процессе. Изучение влияния предварительной очистки ДВС известью на работу модуля наночистки показало, что процесс можно проводить в режиме низкого

рабочего давления (1,5 МПа) при степени отбора пермеата до 80 %.

Как установлено (рис. 5), независимо от степени отбора пермеата осмотическое давление понижается с увеличением концентрации оксида кальция, используемого для обработки ДВС. Снижая рабочее давление модуля наночистки, можно уменьшить эксплуатационные затраты данной технологии очистки и одновременно повысить производительность процесса наночистки.

Результаты исследований показали, что использование метода известкования для предочистки ДВС позволяет увеличить производительность мембраны ОПМН-П в 2 раза при степени отбора пермеата 50–80 % (рис. 6),

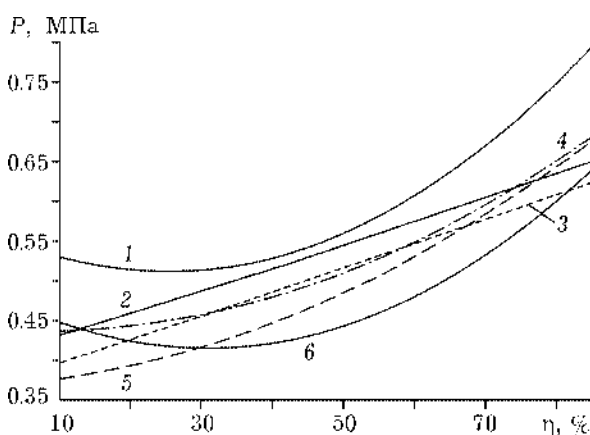


Рис. 5. Зависимость осмотического давления P от степени отбора пермеата η в процессе наночистки ДВС очищенной CaO с использованием разных концентраций, г/дм³: 0 (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 (5), 15 (6). Графики представлены полиномиальными линиями тренда в степени 2.

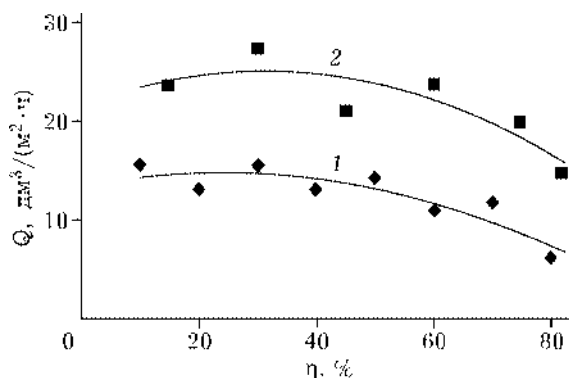


Рис. 6. Зависимость производительности Q наночисточной мембраны ОПМН-II от степени отбора пермеата η при очистке исходной (1) и предварительно очищенной с использованием оксида кальция ДВС (2). $C_{CaO} = 15 \text{ г/дм}^3$ (по сухому веществу). Доведение pH до значения 8.5 осуществлено пропуском CO_2 .

а длительность цикла между промывками мембран повышается в 3 раза.

При выполнении работы нами рассмотрены также вопросы ликвидации отходов, образующихся в процессе очистки ДВС, в том числе осадков, образующихся при реагентной обработке концентрата наночисточной мембраны. Учитывая то обстоятельство, что образующийся в процессе наночисточной мембраны концентрат экологически опасен и подлежит ликвидации, проведены исследования по совместной очистке концентрата и ДВС на реагентной стадии. С целью улучшения седиментационных характеристик и снижения необходимой для очистки концентрата дозы реагента изучен процесс совместной его очистки с исходной ДВС в разных пропорциях. Данные, приведенные на рис. 3 (кривая 3), соответствуют смещению в пропорциях объемов ДВС и концентрата наночисточной мембраны до 50%. При умень-

ТАБЛИЦА 4

Эффективность осветления (по изменению оптической плотности D) ДВС с использованием технического CaO (ГОСТ 8677-76) и CaO, полученного обжигом из шламов технологического процесса очистки

CaO	Содержание, мг/дм ³	D	pH
Технический (ГОСТ 8677-76)	10.0	0.635	12.50
	15.0	0.618	12.55
	20.0	0.600	12.57
Полученный из отходов	10.0	0.614	12.50
	15.0	0.592	12.55
	20.0	0.571	12.50

шении в смеси доли концентрата наночисточной мембраны степень очистки повышается и седиментационные характеристики приближаются к показателям, характерным для исходной ДВС. В технологическом процессе объем образующегося концентрата, как правило, не превышает 20% от осветляемого объема ДВС, что позволяет подавать его на стадию реагентной очистки.

В целях максимальной утилизации отходов, образующихся в процессе очистки ДВС, исследовали процесс регенерации в высокотемпературном режиме CaO из шламов процесса реагентной очистки и эффективность повторного их использования. Осадок прокаливали при температуре 800 °C, затем полученный CaO использовали на стадии реагентной очистки. Результаты по эффективности осветления ДВС технической известью и известью, полученной из отходов реагентной обработки, представлены в табл. 4.

Видно, что эффективность очистки ДВС оксидом кальция, полученным из отходов, немного выше по сравнению с техническим CaO (ГОСТ 8677-76). Это объясняется тем, что ионы Mg^{2+} (даже при небольших концентрациях в ДВС), выпадая в осадок в щелочной среде в виде гидроксида магния, в процессе обжига переходят в оксид магния, который при многократном повторном использовании прокаленного шлама будет накапливаться и улучшать адсорбционный процесс при реагентной очистке. Побочный продукт, образующийся при термическом способе получения товарного CaO из шламов, — углекислый газ, который может быть использован для проведения процесса карбонизации в отстойнике 3 (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, весомым аргументом в пользу использования способа известкования на стадии предмембранной очистки ДВС является решение проблемы утилизации шламов, которые образуются в процессе реагентной очистки. Термообработка шлама (800 °C) обеспечивает ликвидацию токсичных органических веществ и способствует образованию высокоэффективного оксида кальция и угле-

кислого газа для повторного использования в процессе реагентной очистки. Возвращение концентрата нанофильтрации в «голову» очистных сооружений (на реагентную стадию) позволяет решить серьезную экологическую проблему его обезвреживания [12]. Аммиак утилизируется в виде азотных удобрений.

Предварительная очистка ДВС известью обеспечивает высокое качество последующей мембранной стадии очистки и одновременно существенно уменьшает эксплуатационные расходы на регенерацию мембран. Введение модуля нанофильтрации с предварительной реагентной очисткой ДВС улучшает работу обратноосмотического модуля и в 3 раза повышает ресурс мембран.

Кроме того, с использованием СаО обеспечиваются условия проведения обратноосмотического процесса при рабочем давлении до 2 МПа, что, в свою очередь, снижает эксплуатационные затраты.

В целом, как видно из представленных результатов, разработанная схема очистки

ДВС имеет комплексный характер и соответствует возрастающим экологическим требованиям к внедряемым в практику технологиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 И. Мадзюк, *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 3 (2003) 41.
- 2 К. Форстер, Д. Вейз, *Экологическая биотехнология*, Химия, Ленинград, 1990.
- 3 А. Zaboulis, М. Loukidon, К. Christodolou, *Chemosphere*, 44, 5 (2001) 1103.
- 4 R. Saint-Fort, *Environmental Sci. Health, A.*, 37, 2 (2002) 237.
- 5 J. Michelin, *J. Chem. Techn. Biotech.*, 76, 8 (2001) 793.
- 6 F. Gegen, *Water Sci.*, 27, 2 (2001) 177.
- 7 K. Seiler, P. Comer, M. Wagner, *Abwasser*, 48, 12 (2001) 1769.
- 8 Пат. 66206 Украины, 2004.
- 9 Prospects of Pall-Rohem, Gamburg, Germany, 2002.
- 10 А. Поваров, В. Павлова, Л. Ерегина, М. Шиненкова, Тез. докл. 2-го Междунар. конгр. по управлению отходами, Москва, 2001, 159 с.
- 11 Ю. Лурье, *Унифицированные методы анализа вод*, Химия, Москва, 1972.
- 12 Пат. 66584А Украины, 2004.