

Охрана окружающей среды

УДК 504.064.4

Технология реагентной очистки фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов

**Кашковский В.И.¹, Синяков Ю.Б.²,
Горбенко В.Н.³, Вальчук Д.Г.²**

¹ Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

² ОАО «Киевспецтранс», Киев

³ Государственная научно-производственная корпорация
«Киевский институт автоматики», Киев

Разработан способ глубокой реагентной очистки фильтрационных вод полигона твердых бытовых отходов. Он обеспечивает перевод в осадок исходных неорганических загрязнителей, снижает содержание органических соединений. Предложен способ обезвреживания осадков, получаемых на стадии реагентной и мембранный очистки фильтрата.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, реагентная очистка, обезвреживание фильтрата.

Розроблено спосіб глибокого реагентного очищення фільтраційних вод полігону твердих побутових відходів. Він забезпечує переведення в осад вихідних неорганічних за- бруднювачів, знижує вміст органічних сполук. Запропоновано спосіб знешкодження осадів, одержаних на стадії реагентного та мембраниого очищення фільтрату.

Ключові слова: тверді побутові відходи, реагентне очищення, знешкодження фільтрату.

В мире накоплено 2–3 трлн т различных отходов и к ним ежегодно добавляется 10 млрд т [1–3]. Значительная их часть образована в результате деятельности горнодобывающих, металлургических, энергетических, сельскохозяйственных, химических, нефтеперерабатывающих предприятий. Кроме этого огромного количества, существенный вклад в общую копилку отходов вносят многочисленные фильтрующие накопители твердых бытовых отходов (ТБО).

Наиболее распространенным способом обращения с ТБО является их захоронение на стихийных свалках или специальных полигонах, которые должны быть обустроены с соблюдением всех экологических и гигиенических требований. Продукты гниения отходов образу-

ют водный раствор, который принято называть фильтратом. В состав мусора, кроме собственно бытовых отходов, входит огромное количество искусственно синтезированных веществ, переходящих в фильтрат, непредсказуемо при этом изменяющихся и взаимодействующих друг с другом. Поскольку их воздействие на биоценоз вряд ли можно считать установленным, бесспорной является необходимость полной изоляции фильтрата от окружающей среды.

На сегодняшний день не существует технологий, исключающих попадание фильтрата в грунтовые воды, поэтому основная задача сводится к максимально возможному сбору фильтрата и его эффективной очистке до установленных нормативов.

Особенностью фильтратов свалок является их сложный химический состав, изменяющийся на протяжении жизненного цикла свалки, поэтому при подборе метода очистки необходимо учитывать возраст фильтрата, мощность объекта, климат и т.д. Для «молодых» фильтратов оптимальным вариантом является анаэробная очистка, обеспечивающая продолжение природного микробиологического анаэробного процесса. Для таких фильтратов характерны низкие значения pH и высокие концентрации органических веществ. Для «старых» фильтратов величины БПК снижаются, величина pH находится в пределах 8.

Существующий мировой обширный опыт свидетельствует в пользу мембранных технологий – фильтрационных систем обратного осмоса. Обратноосмотические установки способны, в зависимости от качества исходной воды и ступеней каждой отдельной фильтрационной системы, задерживать от 98 до 99 % всех растворимых в исходной сточной воде органических и неорганических веществ. При фильтрации с помощью обратноосмотических систем поток исходной сточной воды разделяется полупроницаемой мембраной на очищенную воду (пермеат) и концентрированный остаток продуктов, не проходящих через мембрану (концентрат). Качество получаемого пермеата остается стабильно высоким, а модульное устройство отдельных установок позволяет при необходимости наращивать фильтрующие мощности и тем самым увеличивать производительность общей обратноосмотической системы до требуемой. Первые ступени фильтрации сточной воды работают при давлении до 6,5 МПа, стадии концентрации имеют рабочее давление от 8 до 15 МПа. Полученная очищенная вода после восстановления в биотопах сливается в реки или озера.

При выборе метода очистки, кроме эффективности очистки, необходимо учитывать экономическую целесообразность: в частности, применение мембранных технологий часто ограничено из-за дороговизны.

За последние десятилетия во всем мире быстро распространяется новая энергосберегающая технология очистки высококонцентрированных сточных вод – анаэробная биотехнология [4]. С помощью компактных и недорогих сооружений можно значительно снизить БПК и ХПК, содержание сульфатов, железа. Процессы анаэробного сбраживания осуществляются в метантенках, способных работать в различных условиях. Темплота подводится либо прямым вводом острого пара, либо воды, но для ее получения на начальной стадии процесса сжигают

некоторое количество биогаза. Эффективность очистки обеспечивается поддержанием основных параметров в нужных пределах посредством постоянного контроля механизма процесса сбраживания. Для создания оптимальных условий развития микрофлоры необходимо тщательно следить за значением pH, наличием питательных веществ. Применение анаэробного сбраживания фильтрата позволяет снизить на 50 % содержание органических загрязнений и облегчить дальнейшую очистку.

Широкое применение приобрел метод интенсивной аэробной очистки с использованием аэротенков и биореакторов. При данном способе очистки ХПК снижается на 17 %, БПК на 32 %, улучшаются органолептические свойства: цветность снижается на 43 %, запах отсутствует.

Существуют также деструктивные методы, которые могут быть использованы при очистке фильтрата, например, с применением озона. Доза озона может изменяться в широких пределах (от 50 до 600 мг/л), а степень очистки контролируется по величинам БПК₅, ХПК, содержанию нитрат-ионов. Озон оказывает значительное влияние на органолептические свойства дренажных вод, в частности, цветность может быть снижена с 400 до 20 град.

Не останавливаясь на других способах, отметим, что ни один из известных методов не способен сам решить проблему фильтрата, и только сочетание нескольких подходов в одном технологическом цикле позволяет достичь требуемых нормативов очистки.

Ситуация, сложившаяся на полигоне № 5 киевской городской свалки ТБО, отражает все аспекты, сопровождающие фильтрат с момента появления и до применения технологий его очистки. Это высококонцентрированный сток (сухой остаток в разные годы изменялся от 8000 до 30000 мг/л), загрязненный органическими веществами: летучими фенолами, формальдегидом, нефтепродуктами (величина ХПК 12000–25000 мг/л), фосфатами, солями тяжелых металлов. Из загрязнителей минеральной природы наиболее высокое содержание имеет железо – 90–200 мг/л. Присутствуют также такие высокотоксичные элементы: ртуть, свинец, медь, марганец и др. В течение продолжительного времени предлагались различные проекты, направленные на решение проблемы фильтрата [5, 6], однако в силу ряда причин они либо не были реализованы, либо не привели к железному результату. Так, введенная в эксплуатацию на полигоне № 5 установка обратного осмоса немецкой фирмы «RO-CHEM» производительностью 200 м³/сут фильтрата, работала нестабильно (табл.1), режим ее ра-

Таблица 1. Показатели работы установки обратного осмоса фирмы «ROCHEM»

Год	Очищенный фильтрат, м ³	Использование от проектной мощности, %
1999	22004	30,1
2000	25350	34,7
2001	33785	46,3
2002	42991	58,9
2003	12870	17,6
2004	25789	35,3
2005	38568	52,6
Всего	201 357	39,4

боты был далек от прогнозируемого. В итоге количество фильтрата продолжало неуклонно расти, достигнув на сегодняшний день, по некоторым оценкам, более 500 тыс. м³.

Кроме того, образованный в процессе очистки концентрат сбрасывался в специальное озеро-накопитель, где под воздействием атмосферных осадков превращался в фильтрат. Да и сам пермеат по остаточному содержанию некоторых тяжелых металлов (медь, цинк) периодически не соответствовал нормам сброса в окружающую среду.

Детальный анализ сложившейся ситуации привел к следующим выводам: 1) по технологическим характеристикам и производительности установленное на полигоне оборудование не способно решить проблему переработки накопленного объема фильтрата; 2) нормальное функционирование полигона проблематично без создания условий для переработки накопленного количе-

ства фильтрата. Это возможно только при реализации схемы, которая позволит утилизировать объем фильтрата, превышающий его ежесуточное поступление за счет жизнедеятельности свалки (по разным оценкам, 200–400 м³/сут фильтрата). Причем эта схема должна обеспечивать не только глубину очистки фильтрата до норм сброса очищенной воды в окружающую среду, но и обезвреживание образующегося концентрированного осадка.

Становится очевидным, что единственным вариантом, который следует реализовать для полноценного решения проблемы фильтрата полигона № 5, может быть комплексный подход, органически объединяющий различные технологии.

Нами разработан способ реагентной очистки фильтрата, который обеспечивает перевод в осадок подавляющее количество исходных неорганических загрязнений, существенно снижает содержание органических соединений. Это достигается за счет удачного выбора не только специальных реагентов, но и последовательности их использования в процессе очистки.

Последующая доочистка мембранными методами (включая существующую на полигоне обратноосмотическую установку) позволяет достичь норм сброса очищенной воды в окружающую среду. Осадок, получаемый на стадии реагентной очистки и мембранный доочистки фильтрата, предлагается перерабатывать в твердый практический водонерастворимый материал по разработанной нами схеме и технологии соответственно.

Технология реагентной очистки состоит в обработке фильтрата различными реагентами с коагулирующими и флокулирующими свойствами.

В процессе отработки технологических параметров физико-химической очистки были апробированы неорганические коагулянты (соли алюминия, железа, их смеси), а также синтетические высокомолекулярные соединения (флокулянты типа LT-27, Excel-7000, Magnaflok, Superflok и др.).

Многочисленные лабораторные исследования различных комбинаций коагулянтов с синтетическими флокулянтами показали, что применение последних не оказывает влияния на эффективность процесса очистки в такой степени, чтобы существенным образом влиять на технологию. Это позволяет не рассматривать введение флокулянтов на какой-либо из стадий как неизбежный процесс, а значит, значительно упростить технологическое оформление реагентной очистки.

Таблица 2. Эффективность реагентной очистки фильтрата полигона № 5

Показатель	Исходный фильтрат	Фильтрат после очистки	Степень очистки	ПДК сточных вод
ХПК, мг О ₂ /л	22500	675–157,5*	97–99,3	30,0
БПК ₅ , мг О ₂ /л	3500	175–14	95–99,6	
Сухой остаток, мг/л	28150	3941–1492	86–94,7**	1000,0
Цинк, мг/л	12,4	—	100	1,0
Медь, мг/л	15	1,05–0,45	93–97	1,0
Железо общее, мг/л	118	0,118–0	99,9–100	0,3
Хром общий, мг/л	0,6	0,01–0	99,9–100	0,05
Хлориды, мг/л	6500	325	95	0,5
Нитриты, мг/л	4,3	0,04–0,02	99–99,5	3,3
Азот аммиачный, мг/л	3000	30–0	99–100	2,0
Нитраты, мг/л	2,6	1,8–1,2	32–54	45,0
Нефтепродукты, мг/л	14,6	0,22–0,09	98,5–99,4	0,1
Сульфаты, мг/л	2650	106–53	96–98	500,0

Примечание. В процессе очистки использовали комбинации реагентов: 1 – хлорная известь, хлорид железа (III), «Сизол-2500»; 2 – хлорная известь, сульфат алюминия, «Сизол-2500». * При комбинации реагентов 1 и 2. ** После инфильтрации очищенного реагентным способом фильтрата через глиняно-песочный фильтр и систему ионообменников.

Таблица 3. Водорастворимость осадков, полученных при реагентной очистке фильтрата

Осадок	Электропроводность, мкСм/см	24 ч	48 ч	72 ч
Свежий после фильтрования	2630	2660	2740	2850
Выдержаный при $T_{окр}$ 24 ч	1340	1350	1350	1350
Выдержаный при $T_{окр}$ 240 ч	625	622	625	620

Примечание. Электропроводность исходного фильтрата — 19100 мкСм/см; исходной воды, под слоем которой находятся образцы, — 460 мкСм/см.

В качестве примера рассмотрим эффективность реагентной очистки одного из наиболее тяжелых образцов фильтрата (табл.2).

Видно, что реагентная очистка обеспечивает перевод в осадок подавляющего количества исходных загрязнений. В данном случае это достигается за счет удачного выбора не только специальных реагентов, но и последовательности их использования в процессе очистки. В общем случае оптимальная схема выглядит следующим образом: фильтрат \rightarrow раствор известкового молока необходимой концентрации по CaO \rightarrow коагулянт-флокулянт «Сизол-2500» \rightarrow раствор известкового молока той же концентрации \rightarrow зола ТЭС \rightarrow «Сизол-2500». Существенным дополнением к приведенной схеме является скорость и время перемешивания на каждой из стадий.

Найденный порядок введения реагентов, а также оптимизация процесса очистки фильтрата по их концентрации, позволяют получать осадок, находящийся практически в фиксированном состоянии. После его отделения от очищенного фильтрата и выдерживания в течение 24 ч при 20 ± 10 °C наблюдается дальнейшее уплотнение образованной смеси. Традиционно за поведением полученного материала наблюдали по электропроводности элюатов (кондуктометр НІ 8733), полученных после нахождения под сло-

ем воды (250 мл) 24, 48 и 72 ч только что полученного и отфильтрованного осадка и осадка, выдержанного предварительно в экскаторе 24 и 240 ч при $T_{окр} = 20 \pm 10$ °C (табл.3).

Учитывая приведенные результаты, можно рекомендовать найденный подход к реагентной очистке как позволяющий фиксировать в процессе очистки осадок. Этот вывод представляет практический интерес, поскольку при данном варианте существенно упрощаются стадии отделения такого осадка от жидкой фазы и его утилизации.

При любой технологии очистки сточных вод и фильтрата образуются осадки, где сконцентрированы загрязнения исходных стоков. В большинстве случаев такие осадки являются небезопасными с санитарной точки зрения, что требует их полного или хотя бы частичного обезвреживания. Известно много работ, направленных на решение проблемы утилизации получаемых концентрированных остатков. Среди наиболее распространенных следует отметить подходы, которые предусматривают обработку осадков при высоких температурах и давлениях с целью получения гуминовых веществ или перевода органической составляющей в нетоксичные соединения, растворимые в воде, а тяжелых металлов — в водонерастворимые соединения. В некоторых случаях конечными продуктами могут быть удобрения для сельского хозяйства, кормовые добавки для скота и птицы. Следует обратить внимание на подходы, позволяющие фиксировать токсичные осадки с образованием безопасных материалов.

Первым шагом на пути решения проблемы осадков является вопрос уменьшения их объема. Наиболее простым решением может быть естественное снижение влажности осадков при их размещении на специально оборудованных иловых площадках. Однако во многих случаях это не совсем целесообразно с точки зрения выделения не-

Таблица 4. Влияние зольного остатка на объем осадка, полученного при реагентной очистке фильтрата полигона № 5

Номер опыта	V_1 , мл	Реагенты					V_2 , мл	Зола, г	V_3 , мл		V_4 , %	
		I, г	II, мл	III, мл	IV, мл	V, мл			1,5 ч	18 ч	1,5 ч	18 ч
1	100	2	5	—	—	—	27	2	26	23	4	14,8
2	100	1	5	—	—	—	30	2	26	18	13,3	40
3	100	1	—	2,5	—	—	15	2	13	12	13,3	20
4	100	1	—	—	5	—	62	2	35	23	43,5	62,9
5	100	1	5	—	—	—	27	1	25	20	7,4	25,9
6	100	—	—	—	—	3,5	40	2	21	17	47,5	57,5
7	100	1	—	—	—	2,5	14	2	12	10	14,3	28,6

Примечание. I — известь; II — алюминия сульфат (10 %); III — продукт сернокислотной (20 %) обработки шламовых отходов Николаевского глиноземного завода; IV — гидроксохлорид алюминия (полвак); V — «Сизол-2500». V_1 — объем стоков, взятых для очистки; V_2 — объем полученного осадка после отстаивания в течение 1,5 ч (без золы); V_3 — объем полученного осадка после отстаивания в течение 1,5 и 18 ч (с золой); V_4 — уменьшение объема осадка после отстаивания в течение 1,5 и 18 ч (с золой).

Таблица 5. Влияние золы ТЭС на степень обводнения осадков

Номер опыта	Реагенты, использованные при обводнении осадка*			Способ обводнения осадка	Влажность осадка, %
	известь, г	сульфат алюминия, мл	зола, г		
1	5	25	—	I	63,7
2	5	25	—	II	60,6
3	5	25	10	I	46,6
4	5	25	10	II	53,7

Примечание. I – вакуумная фильтрация; II – центрифугирование. * Объем фильтрата 500 мл.

обходных площадей и необходимости предварительного проведения серьезных инженерных работ, предотвращающих контакт осадков с окружающей средой.

Для интенсификации процесса обезвоживания используют такие механические приемы: вакуум-фильтрацию, фильтр-прессование, центрифугирование, а также термическую просушку и сжигание. Как видим, арсенал известных подходов не такой большой, а во многих случаях не всегда доступный.

Использование золы ТЭС позволяет ускорить процесс седиментации частиц твердой фазы с заметным уменьшением исходного объема осадка, получаемого на стадии реагентной очистки фильтрата. В табл.4 приведены некоторые характерные результаты, полученные с использованием одного из вариантов реагентной очистки фильтрата.

В опытах №№ 1–4, 6 и 7 после прибавления к сточной воде соответствующего реагента полученную смесь тщательно перемешивали, осадок отстаивали в течение 1,5 ч и фиксировали его объем. Разделенную систему еще раз тщательно перемешивали, добавляли к ней золу ТЭС и через 1,5 ч опять измеряли объем осадка. В опыте № 5 половину навески золы добавляли к фильтрату одновременно с коагулянтами, а вторую часть – как в других опытах. Видно, что при определенных условиях можно достичь существенного уменьшения исходного объема осадка.

В табл.5 приведены результаты по влиянию золы на влажность осадка при разных способах его механической обработки. При вакуумной фильтрации осадка (остаточный вакуум – 0,7 кг/см²) его влажность снижается с 63,7 до 46,6 %. Значительно выражено влияние золы и в случае обводнения осадка центрифугированием (5000 об/мин), где снижение влажности составляет 6,9 %.

Отработаны варианты чистой (без золы) реагентной обработки осадка с применением сульфата и гидроксохlorida алюминия, хлори-

да трехвалентного железа и совместно с синтетическими флокулянтами: полиакриламидом, LT-27, Excel 7000. Наиболее эффективным оказался неорганический коагулянт-флокулянт «Сизол-2500». Как следует из табл.6, использование такого реагента способствует существенному ускорению процесса водоотдачи.

Для решения проблемы утилизации концентрированного остатка, образующегося после реагентной очистки и его доочистки системой обратного осмоса, рекомендован способ получения твердого практически водонерастворимого материала в результате смешения концентрата с золой уноса ТЭС [7]. Ее уникальные адсорбционные свойства обеспечивают необратимую адсорбцию составляющих концентрата при соотношении концентрат : зола = 1 : (2,6–3,0). Специальные исследования показали, что по химическим и радиологическим показателям такие материалы не представляют опасности для окружающей среды и здоровья человека. Содержание биологически активных металлов (Pb, Cu, Ni, Cr, Co и др.) в элюатах, полученных при экстрагировании из анализируемых образцов, ниже, чем фоновое или ПДК этих элементов в почвах. Безопасность продукта связывания концентрата подтверждена заключением государственной санитарно-гигиенической экспертизы № 5/10/6051 от 19.02.02. По предварительным данным, способ, описанный в [7], может быть использован при связывании концентрированного остатка, полученного описанным выше комбинированным методом. Измеренные величины электропроводности элюатов указывают на то, что данный подход позволяет получить продукт, прочно удерживающий загрязнения исходного концентрированного продукта очистки фильтрата.

Безусловным позитивом реализации разработанной технологии обезвреживания фильтрата является реальная перспектива постепенного санитарно-эпидемиологического оздоровления подземных и поверхностных вод. Коренное улучшение экологической обстановки в районе свалки ТБО будет достигаться за счет следующих

Таблица 6. Влияние реагента «Сизол-2500» на процесс обводнения осадка методом вакуумной фильтрации

Номер опыта	Объем осадка, мл	Реагент, мл	Время отдачи влаги, мин	Объем отфильтрованной воды, мл
1	50	–	7	46
2	50	3,5	5	49
3	50	–	7	46
4	50	5,5	3,6	50,9

мероприятий: 1) предварительная глубокая реагентно-окислительная очистка фильтрата обеспечит его стабильную во времени доочистку установкой обратного осмоса по всем загрязнениям до норм сброса очищенной воды в окружающую среду; 2) снижение нагрузки на мембранные — хорошая предпосылка для уменьшения эксплуатационных затрат, продления срока службы мембран, а значит, устойчивой работы системы фирмы «ROCHEM»; 3) постоянно работающие очистные сооружения создадут предпосылки для полной ликвидации накопленного огромного количества фильтрата, что исключит, в конечном счете, загрязнение им водных источников и, что очень важно, нивелирует угрозу форс-мажорных обстоятельств, которые могли бы привести к неконтролируемому попаданию такого объема за пределы полигона; 4) осадок, образованный на стадии реагентной очистки, и концентрат стадии мембранный доочистки переводятся в твердое практически водонерастворимое состояние и как один из вариантов утилизируются на теле свалки, выполняя роль изолирующего слоя.

Выводы

Разработанная технология является эффективным решением проблемы фильтрата и предлагает не только его глубокую очистку до норм сброса в окружающую среду, но и утилизацию образованного при очистке фильтрата осадка.

Разработанная технология является замкнутой и безотходной: в природу возвращается глубоко очищенная вода, а загрязнения фильтрата являются основой для создания практически водонерастворимых материалов.

Список литературы

- Смирнов Н.Н. Экология биосферной катастрофы. — М. : Знание, 1988. — 64 с.
- Барабаш М.Б., Баштанник В.П., Лях И.А. Экологические проблемы Украины : Вопросы и ответы. — Киев : Знание, 1989. — 48 с.
- Экологическая химия / Под ред. Ф.Корте. — М. : Мир, 1996. — 396 с.
- Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арвен Э. Очистка сточных вод. — М. : Мир, 2006. — 480 с.
- Кашковский В.И., Войновский В.В. Способ получения алюминийжелезосодержащих коагулянтов из шламовых отходов глиноземного производства // Материалы III Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 7–8 февр. 2006 г.). — Харьков, 2006.
- Кашковський В.І., Кухар В.П. Способи знешкодження високотоксичних стоків звалищ твердих побутових відходів // Наука та інновації. — 2005. — Т. 1, № 6. — С. 107–116.
- Пат. 62635 Укр. Спосіб закріплення високотоксичних рідких стоків міських звалищ твердих побутових відходів / В.І.Кашковський, В.В.Войновський., В.В.Войновський. — Опубл. 15.12.05, Бюл. № 12.

Поступила в редакцию 17.07.09

The Reagent Purification Technology of Filtration Waters from Solid Domestic Wastes Polygons

*Kashkovsky V.I.¹, Sinjakov U.B.²,
Gorbenko V.N.³, Valchuk D.G.²*

¹ Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU, Kiev

² Open JSC «Kievspetstrans», Kiev

³ The State Research and Production Corporation
«Kiev Institute of Automatics», Kiev

The method of filtration waters from solid domestic wastes polygons deep purification is developed. It provides initial mineral pollutants sedimentation and decreases organic compounds content. The method of deposits of reagent and membrane filtrate purification stages decontamination is proposed.

Key words: solid domestic wastes, reagent purification, filtrate decontamination.

Received July 17, 2009