



УДК 628.31:628.472.3:543.632.562.4

© 2010

Академік НАН України **В. В. Гончарук, М. М. Балакіна,
Д. Д. Кучерук**

Очищення фільтратів звалищ твердих побутових відходів від амонійних сполук

Досліджено процес вилучення амонійних сполук у вигляді магнісамонійфосфату (які можна використовувати як цінне комплексне мінеральне добриво) з фільтрату полігону складування твердих побутових відходів № 5 Київської області. Запропонована нами схема очищення фільтратів звалищ дає змогу отримати очищений пермеат, що відповідає нормам на скидання в міську каналізацію.

Основним способом знезараження твердих побутових відходів (ТПВ) в усіх країнах поки що залишаються звалища (полігони), негативний вплив яких на довкілля великою мірою зумовлений фільтратами (дренажними водами), які утворюються за рахунок інфільтрації атмосферних опадів, біохімічних і хімічних процесів розкладення ТПВ та характеризуються високим вмістом токсичних органічних і неорганічних речовин, який у сотні разів перевищує гранично допустимий. Протягом всього періоду функціонування звалища фільтрати залишаються постійним джерелом забруднення поверхневих і підземних вод [1].

Значною екологічною проблемою є утворення в фільтратах звалищ сполук амонію за рахунок процесів біохімічної деградації білкових речовин та дезамінування амінокислот [2], що включені до ряду основних показників при оцінці ступеня очищення стічних вод [3]. Так, за нашими даними, фільтрат полігону № 5 Київської області містить до 2 г/дм³, а іноді до 5 г/дм³ і більше зазначених сполук [4]. Перенос їх з фільтратів поверхневим стоком, інфільтрація забруднених вод у підземні водоносні горизонти та міграція разом з підземним потоком утворює небезпеку забруднення ґрунтових і поверхневих вод.

Наявність у природних водах сполук амонію становить серйозну проблему як для здоров'я людини, так і для навколишнього середовища: надлишковий їх вміст у водоймах порушує баланс поживних речовин та сприяє посиленню біологічної активності водойм; присутність амонійних сполук у концентраціях порядку 1 мг/дм³ знижує здатність гемоглобіну риб зв'язувати кисень, результатом чого є збудження центральної нервової системи, ураження зябрового епітелію й гемоліз еритроцитів [5]. Особлива ж небезпека зазначених сполук криється в їх здатності трансформуватися в нітрати та нітрити, підвищений вміст

яких у питній воді призводить до порушення окиснювальної функції крові — метгемоглобінемії [5], а також до мультиінфарктної деменції, розсіяного склерозу, різного роду ракових захворювань, а саме раку ротової порожнини, раку прямої кишки тощо [6]. Крім того, наявність сполук амонію сприяє збільшенню витрат хлору при хлоруванні на водоочисних спорудах, викликає збільшення поглинання розчиненого кисню.

У технології очищення стічних вод від іонів амонію можна використовувати різні методи: біологічну нітрифікацію, окиснення, іонний обмін на іонітних смолах і кліноптилоліті [3], проте більшість з них має низку недоліків, що обмежує область їх застосування.

Для збільшення ефективності вилучення амонійного азоту застосовують поєднують перелічені методи, наприклад, комбінацію біологічного очищення з використанням активного мулу й ультрафільтрації для відділення мулової суміші та нанофільтрації для доочищення від органічних продуктів біологічної деструкції первісних забруднень [7], а також поєднують електрохімічну обробку зі зворотноосмотичною та доочищення пермеату після зворотного осмосу на сорбенті [8]. Проте при високому вмісті амонійного азоту такі методи малоефективні.

Все частіше в багатьох процесах водоочищення використовуються баромембранні методи [9], але перед подачею на мембрани такі складні стоки, як фільтрати звалищ ТПВ повинні бути звільнені від багатьох домішок, головним чином органічних, для попередження забруднення мембранної поверхні та погіршення експлуатаційних характеристик [4].

Розроблена і випробувана на полігоні № 5 співробітниками Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України дослідна установка продуктивністю $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$ з очищення фільтрату звалища, яка поєднувала вузли коагуляції окисульфатом алюмінію, нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску, дала змогу довести вміст амонійного азоту з вихідного $1510 \text{ мг}/\text{дм}^3$ до норм на скидання в міський каналізаційний колектор тільки завдяки наявності другої стадії зворотного осмосу, тоді як усі інші показники відповідали цим нормам після очищення на першій стадії [4]; застосування при попередньому очищенні фільтрату замість реагентної коагуляції гальванокоагуляції дало змогу вилучити (крім органічних речовин і основної кількості кольорових і важких металів) третину амонійних сполук і завдяки цьому скоротити схему до однієї стадії зворотного осмосу низького тиску [10], але при більшому вмісті амонійних сполук зазначені схеми не в змозі забезпечити належний рівень вилучення іонів NH_4^+ .

З літературних даних відомо, що іони амонію здатні зв'язуватися з фосфатами в малорозчинну сполуку — магнезіамонійфосфат MgNH_4PO_4 (МАФ) [11], що сприяє вилученню їх зі стоку до подачі на мембрани. У зв'язку з цим нами було досліджено вилучення амонійних сполук у вигляді МАФ з фільтрату полігону ТПВ № 5.

Склад фільтрату, що вивчався, наведено у табл. 1. При виконанні дослідів для визначення вмісту іонів амонію, хімічного поглинання кисню (ХПК) та інших показників користувалися відповідними методиками [12]. Звертає на себе увагу той факт, що у складі проби фільтрату, який піддавався очищенню, присутня дуже велика кількість амонійних сполук (див. табл. 1).

Дослідження залежності затримання іонів NH_4^+ у зворотноосмотичному процесі від їх вмісту у вихідній воді показали, що амонійні сполуки більш-менш задовільно затримуються при збільшенні їх вихідного вмісту до $\sim 700 \text{ мг}/\text{дм}^3$, надалі їх вилучення різко погіршується (крива 1 рис. 1). При цьому питома продуктивність I_v мембрани монотонно зменшується (крива 2). Простий розрахунок показує, що навіть у дві стадії зворотного осмосу низького тиску неможливо довести концентрацію сполук амонію до норми на скидання в каналіза-

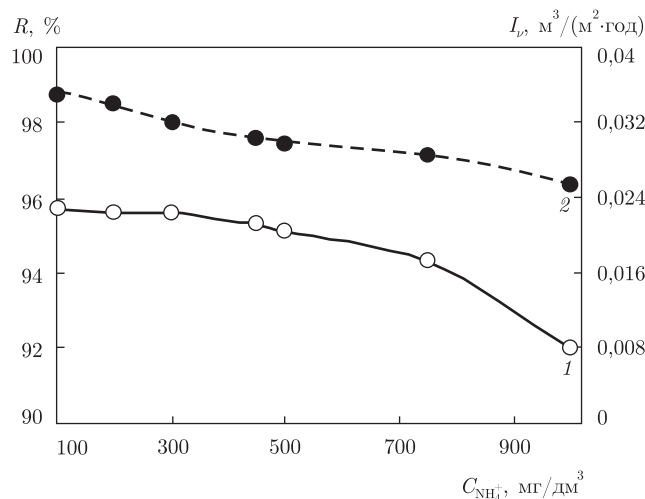


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримання (R) іонів NH_4^+ (1) і питомої продуктивності (I_v) мембрани (2) від вмісту цих іонів у вихідних розчинах

цію [13]. У зв'язку з цим у подальшому було досліджено вилучення іонів амонію з амонієвмісних стічних вод у вигляді МАФ.

При вивченні залежності кількості вилучених іонів NH_4^+ (Q) за однаковий час (t) від величини рН реакційного середовища було доведено, що при підвищенні рН від 7,0 до 7,5 Q значно зростає. В інтервалі рН від 7,5 до 8,5 це зростання уповільнюється і надалі майже непомітне (крива 1 рис. 2). Збільшення тривалості процесу до 15 хв при постійному значенні рН дозволяє вилучити 96,3% амонійних сполук, надалі Q практично не змінюється (крива 2).

Обробка фільтрату гальванокоагуляцією в дослідженому раніше режимі [10] з метою очищення від політантів органічної природи дозволила одночасно зменшити кількість амонійних сполук у фільтраті з 5100 до 3390 mg/dm^3 (див. табл. 1). Осадження іонів NH_4^+ у вигляді МАФ скоротило їх кількість у фільтраті до 168 mg/dm^3 . З вилученням такої кількості амонію до регламентованих норм у змозі справитися навіть одна стадія зворотного осмосу низького тиску.

Згідно з отриманими даними, нами була розроблена та запатентована схема очищення фільтрату звалищ ТПВ [14], завдяки якій можна отримати очищений фільтрат (пермеат) необхідної якості (рис. 3): фільтрат звалища за допомогою насоса (1) подається у галь-

Таблиця 1. Показники фільтрату полігону № 5 до і після обробки за технологічною схемою очищення амонієвмісних фільтратів звалищ ТПВ

Показник	Склад води				Вимоги нормативного документа [13], не більше
	вихідна	після гальванокоагуляції	після осадження МАФ	після зворотного осмосу	
$\text{N}(\text{NH}_4^+)$, mg/dm^3	5100	3390	195	4,3	20
ХПК, mgO/dm^3	4970	1152	1050	164	500
Мінералізація, mg/dm^3	11072	9270	6067	179	1000
Сумарна кількість кольорових і важких металів, mg/dm^3	2,57	1,39	0,010	Сліди	2,78

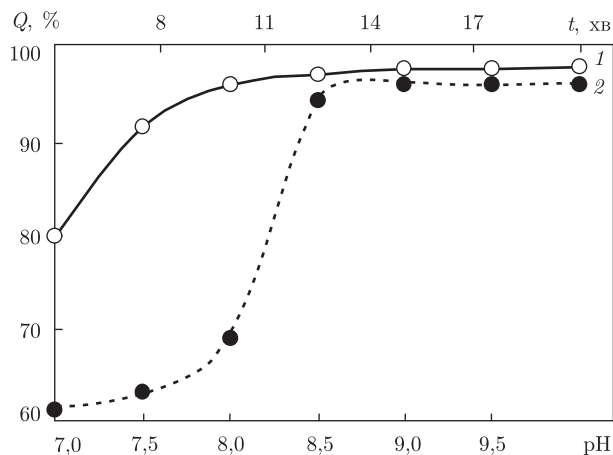


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення амонію від рН реакційного середовища (1) і тривалості процесу (2)

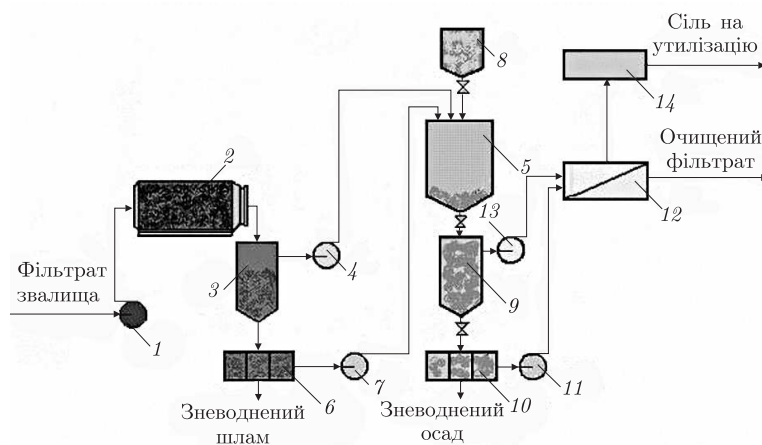


Рис. 3. Схема очищення амонієвмісних фільтратів звалищ твердих побутових відходів: 1, 4, 7, 11, 13 — насоси; 2 — гальванокоагулятор; 3, 9 — відстійники; 5 — реактор; 6, 10 — фільтр-преси; 8 — дозатор; 12 — зворотньоосмотичний апарат низького тиску; 14 — апарат із заглибленим пальником

ванокоагулятор (2), звідки надходить у відстійник (3), а після відстоювання подається наносом (4) для осадження амонійних сполук у реактор (5). Шлам з відстійника (3) надходить на фільтр-прес (6) для зневоднення, після чого віджимна вода насосом (7) подається в реактор (5), куди з дозатора (8) дозується осаджувач і зв'язує іони NH_4^+ , які містяться в фільтраті, в МАФ. Останній випадає в осад і після відстоювання у відстійнику (9) надходить для зневоднення на фільтр-прес (10). Віджимна вода з фільтр-преса (10) насосом (11) подається для доочищення і знесолення в зворотньоосмотичний апарат низького тиску (12). З відстійника (9) фільтрат насосом (13) також подається в зворотньоосмотичний апарат (12), після якого очищений пермеат скидають у каналізацію, а концентрат підлягає термообробці в апараті з занурювальним пальником (14).

Запропонована схема забезпечує отримання очищеної води, яка за всіма показниками відповідає нормам на скидання в міську каналізацію (див. табл. 1). Зневоднений шлам може бути використаним у металургійному виробництві, а зневоднений осад — як комплексне мінеральне добриво [15].

Таким чином, розроблена схема очищення амонієвмісних фільтратів звалищ твердих побутових відходів дозволяє досягти високого ступеня очищення від амонію при його значному вмісті, зменшити навантаження на зворотноосмотичну мембрану завдяки вилученню амонійних солей та спростити технологічну схему. Амонійну сполуку можна використовуватися як цінне комплексне мінеральне добриво.

1. Александровская З. И., Кузьменкова М. А., Гуляев Н. Ф. Санитарная очистка городов от твердых бытовых отходов. – Москва: Стройиздат, 1977. – 320 с.
2. Экологическая биотехнология / Под ред. К. Ф. Форстера и Д. А. Вейза. – Ленинград: Химия, 1990. – 383 с.
3. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. – Москва: АСБ, 2002. – 704 с.
4. Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. и др. Наночистка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 2. – С. 182–194.
5. Гришко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Ленинград: Химия, 1979. – 160 с.
6. Prakasa Rao E. V. S., Puttanna K. Strategies for combating nitrate pollution // Current Sci. – 2006. – **91**, No 10. – P. 1335–1338.
7. Schalk I., Timm G., Ringe H. Weitergehende Sickerwasserreinigung mit Membranbiologie und Nanofiltration-Betriebsergebnisse der Zeutraldeponie Luneburg // Korrespond. Abwasser. – 1999. – **46**, No 8. – S. 1253–1258.
8. Пат. Россия 2207987 МПК 7 C02F 9/10, C02F 1/04, C02F 1/28, C02F 1/44, C02F 1/46. Способ очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов / А. А. Поворов, В. Ф. Павлова, Л. В. Ерохина и др. – Опубл. 10.07.2003; Бюл. № 19.
9. Baker R. W. Membrane Technology and Applications. – New York: Wiley, 2004. – 514 p.
10. Пат. Україна 75837 МПК (2006) C 02 F 9/02; C 02 F 1/44; C 02 F 1/46; C 02 F 1/52; C 02 F 9/04; C 02 F 9/08. Спосіб комплексної переробки дренажних вод звалищ твердих побутових відходів / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук та ін. – Опубл. 15.05.2006; Бюл. № 5.
11. Некрасов Б. Н. Основы общей химии. Т. 1. – Москва: Химия, 1965. – 519 с.
12. Унифицированные методы исследования качества вод: Тестовые методы анализа. – Москва: Изд-во СЭВ, 1990. – 119 с.
13. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва (Розпорядження Київської міської адміністрації від 18.06.2003 року № 1073, с. 10).
14. Пат. Україна № 85802. – МПК (2006) C 02 F 9/04, C 02 F 9/08, C 02 F 1/44, C 02 F 1/52. Спосіб очищення амонійвмісних стічних вод / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук та ін. – Опубл. 25.02.2009; Бюл. № 4.
15. Щегров Л. И. Фосфаты двухвалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 216 с.

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

Надійшло до редакції 11.08.2009

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, M. N. Balakina,
D. D. Kucheruk**

Purification of landfill leachate from ammonium compounds

The process of removal of ammonium compounds in the form of magnesium-ammonium phosphate, which can be used as a valuable complex mineral fertilizer, from a landfill leachate from polygon No. 5 in the Kiev region is investigated. The scheme of purification of a landfill leachate is proposed. It allows one to obtain purified permeate which answers the norms of dumping in the city water drain.