

В.В. Гончарук, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.Ф. Скубченко

**НАНОФИЛЬТРАЦИЯ В ПРЕДОЧИСТКЕ
ДРЕНАЖНЫХ ВОД СВАЛОК
ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

Исследованы основные технологические параметры нанофильтрации дренажных вод свалок твердых бытовых отходов в с. Большие Дмитровичи и с. Пирогово Киевской области. Показано, что этот процесс может рассматриваться как эффективный метод предподготовки указанных сточных вод перед их доочисткой и обессоливанием обратным осмосом, позволяющий снизить содержание органических и минеральных примесей в исходной воде и тем самым уменьшить нагрузку на обратноосмотическую мембрану.

Как правило, дренажные воды свалок твердых бытовых отходов (ТБО) содержат значительные количества органических веществ и имеют высокий уровень минерализации [1]. В настоящее время для строящихся свалок ТБО наиболее перспективным методом очистки указанных вод считается обратный осмос, позволяющий удалять почти все загрязняющие вещества как во взвешенном, так и в коллоидном или растворенном состоянии, в том числе и такие, которые обычно невозможно удалить с помощью других методов.

Имеющийся опыт эксплуатации обратноосмотических установок показывает, что при очистке вод подобного состава на поверхности мембран образуются плотные осадки сульфата и карбоната кальция, гидроксидов железа, малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов, адсорбционные слои высокомолекулярных веществ, что приводит к ухудшению разделительных характеристик мембран и снижению их удельной производительности (I_v) [2].

Принято считать, что мембрана нуждается в очистке, если I_v снижается на 10 – 15% [2]. Очистка же мембранны требует выключения части системы, большого количества химикатов и времени оператора; более того, может потребоваться замена мембраны, что резко увеличит стоимость процесса [3].

Повышению эффективности работы мембранны и продлению срока ее службы способствует тщательная предмембранныя подготовка подаваемой на очистку воды [2].

Из [4, 7] известно, что использование на стадии предочистки ультра-

фильтрации (УФ) в некоторых случаях позволяет уменьшить снижение I_v мембран в результате загрязнения их поверхности и облегчить дальнейшую обратноосмотическую очистку.

Проведенные нами опыты по УФ дренажной воды свалки ТБО в с. Большие Дмитровичи Киевской области с использованием композитных полисульфонамидных мембран "Владипор" типа УПМ (НПО "Полимерсинтез" , г. Владимир, Россия) [8] показали, что использование УФ перед обратноомотическим обессоливанием и доочисткой дренажной воды свалок ТБО экономически нецелесообразно, поскольку потребует частой регенерации мембран и большого расхода промывных растворов: I_v мембран в процессе работы резко снижалась – снижение I_v мембранны марки УПМ-20 на 10% достигалось за ~ 5 мин, а за 2 ч работы оно составляло 61% от исходной равной 47,8 $\text{дм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ при $\Delta P = 1 \text{ МПа}$; I_v мембранны марки УПМ-10 также быстро снижалась, хотя и менее интенсивно – до достижения 10%-ной потери I_v мембрания работала 14,5 мин, через 2 ч работы значение этого показателя снизилось на 37,2% от исходной равной 21,7 $\text{дм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ при $\Delta P = 1 \text{ МПа}$.

Известны интегральные схемы, комбинирующие нанофильтрацию (НФ) и обратный осмос, что позволяет снизить стоимость последнего и увеличить выход фильтрата до 75 – 80% [9, 10]. Отличительной чертой НФ-мембран является способность почти полностью задерживать двухвалентные ионы и значительно хуже – одновалентные, поэтому основной областью их применения является снижение жесткости природных вод [11]. Эксплуатируются НФ-мембранны при невысоком давлении (0,5 – 1 МПа) и, помимо солей, позволяют очищать воду от различных органических примесей [11].

Цель нашей работы – изучение основных технологических параметров НФ-мембранны ОПМН-П: I_v , коэффициента задержания (R) и коэффициента отбора пермеата при НФ дренажных вод свалок ТБО в с. Большие Дмитровичи (полигон № 5) и в с. Пирогово (полигон № 1).

Методика эксперимента. В опытах использовали композитную НФ-мембрану "Владипор" марки ОПМН-П с полиамидным разделяющим слоем [8]. Рабочие характеристики мембранны изучали в лабораторной ячейке непроточного типа с вращающейся мешалкой (число $Re = 7100$ и температура 293К). Перед измерением характеристик мембранны ее предварительно уплотняли, пропуская дистиллированную воду до достижения постоянных значений I_v .

Концентрацию Na^+ в дренажной воде свалок ТБО и в пермеате определяли атомно-эмиссионным, Ca^{2+} и Mg^{2+} – атомно-адсорбционным методами [12] на приборе С-115М. Степень очистки от органических веществ оценивали по изменению величины ХПК, которую определяли

методом бихроматной окисляемости [13], а также цветности [14] с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2МП при $\lambda = 413$ нм.

Результаты и их обсуждение. Из представленные в табл. 1 данных видно, что в процессе нанофильтрации удаляется значительное количество органических примесей и солей жесткости, особенно при условии предварительной коагуляционной очистки дренажной воды свалок. Это позволяет улучшить работу обратноосмотической установки в результате снижения осадкообразования на мембранах при доочистке и обессоливании указанной воды.

Таблица 1. Цветность, ХПК и содержание основных катионов в дренажных водах свалок ТБО до и после соответствующей обработки

№ п/ п	Обработка	Цвет- ность, град	ХПК, мг О / дм ³		Ca ²⁺	Mg ²	Na ⁺
			мг/дм ³				
			Полигон № 5				
1	Исходная дренажная вода	3 072	3 010	78	186	1 820	
2	Нанофильтрация	41	681	4	17	1 400	
3	Коагуляция	608	1 536	77	182	1 816	
4	Нанофильтрация после коагуляции	22	278	2	4	986	
			Полигон № 1				
5	Исходная дренажная вода	2 128	2 038	165	175	378	
6	Нанофильтрация	36	435	10	15	265	
7	Коагуляция	610	780	168	180	372	
8	Нанофильтрация после коагуляции	21	265	3	7	186	

Примечание. Измерения проведены при рабочем давлении равном 1,0 МПа.

С ростом давления до 1 МПа I_v мембранны ОПМН-П при нанофильтрации дренажной воды свалки ТБО возрастила, однако с дальнейшим повышением давления она проявляла тенденцию к снижению (рис. 1, кривая 1). Причина отклонения рассматриваемой зависимости от прямолинейной заключается в образовании все более уплотняющегося слоя

органических отложений на поверхности мембранны, благодаря чему снижались ХПК и цветность пермеата (рис. 1, кривые 3, 4), при этом задержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ несколько ухудшалось (рис. 1, кривые 2, 2', 2''). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наиболее приемлемой в этом случае является эксплуатация мембранны при давлении 1,0 МПа, хотя производителем рекомендуется рабочее давление 1,5 МПа [8]. I_v , $\text{dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$

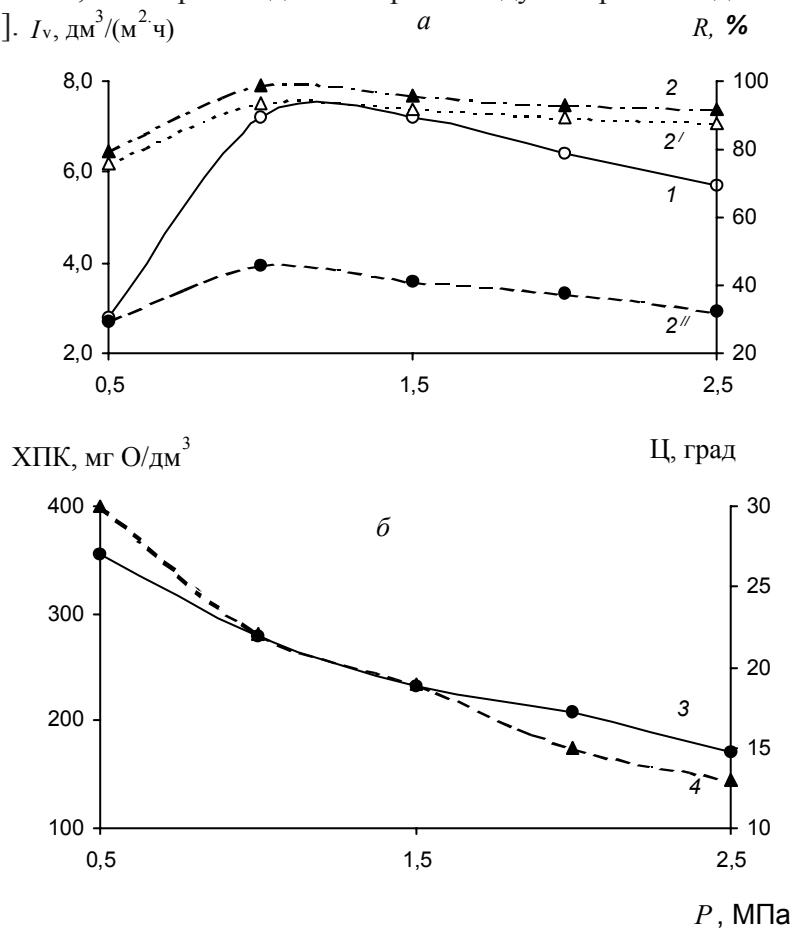


Рис. 1. Влияние рабочего давления при нанофильтрации дренажной воды полигона № 5, предварительно подвергнутой коагуляции основным сульфатом алюминия, на I_v мембранны ОПМН-П (1), R ионов Ca^{2+} (2), Mg^{2+} (2') и Na^+ (2'') (а), а также на ХПК (3) и цветность (4) пермеата (б)

При нанофильтрации дренажной воды полигона № 5 после предочистки коагуляцией I_v мембранны, составляющая первоначально 7,2 $\text{dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$, в течение первых 2 ч не изменилась, через 3 ч в результате

совместного действия загрязнения органическими веществами и концентрационной поляризации она снизилась на 3,5, через 4 ч – на 5%, а 10%-ная потеря производительности (когда возникает потребность в промывке мембранны) была достигнута через 5,8 ч (рис. 2, кривая 1). Для сравнения, исходная производительность мембранны ОПМН-П при нанофильтрации исходной дренажной воды полигона № 5, равная $5,5 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, через 2 ч снизилась на 1, через 3 ч – на 3, через 4,3 ч – на 10% (рис. 2, кривая 1').

Таким образом, предварительное удаление части органических примесей коагулированием увеличивает межрегенерационный период в 1,3 раза.

Коэффициент задержания Ca^{2+} снизился незначительно – за 9 ч работы мембранны всего на 5% (рис. 2, кривая 2), сильнее выражено снижение коэффициентов задержания Mg^{2+} (рис. 2, кривая 3) и, особенно, Na^+ (кривая 4). Содержание органических веществ в пермеате (по ХПК) за 9 ч работы мембранны возросло в $\sim 1,5$, цветность – в 1,6 раза.

Значительное ухудшение разделительных характеристик мембранны в процессе работы наблюдается при нанофильтрации исходной дренажной воды (рис. 2, кривые 2' – 6'), при этом значение ХПК пермеата через 7 ч работы мембранны почти достигло данного показателя для воды, очищенной коагуляцией, и составило 1280 мг О/дм^3 (см. п. 3, табл. 1).

Согласно [1] дренажные воды “старых” свалок ТБО имеют более низкие значения ХПК. Это относится и к полигону № 1, закрытому в 1986 г. Сравнение показателей полигонов № 5 и № 1 показывает, что дренажная вода последнего содержит не только меньшее количество органических и высокомолекулярных веществ, но и имеет более низкую минерализацию (пп. 1, 5, табл. 1).

Из рис. 3 видно, что при нанофильтрации дренажной воды, подвергшейся коагуляционной предочистке, дольше сохраняются неизменными I_v и R мембранны. Так, при нанофильтрации предочищенной дренажной воды I_v , первоначально равная $7,6 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, оставалась практически неизменной в течение 3 ч, за 4 ч работы мембранны ее производительность снизилась лишь на 1,8, за 5 – на 4,7%; ресурс работы мембранны до необходимости ее регенерации составил 6,1 ч (рис. 3, кривая 1). Исходная I_v мембранны при нанофильтрации неочищенной дренажной воды – $6,5 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$. Оставаясь практически постоянной в течение 3 ч, через 4 ч она снизилась на 3,8, через пять – на 8,4, через 5,2 ч – на 10% (рис. 3, кривая 1'), что в 1,2 раза дольше, чем при нанофильтрации дренажной воды полигона № 5.

Коэффициент задержания Ca^{2+} при нанофильтрации предочищенной воды оставался постоянным в течение 5 ч, и только через 6 ч работы мембранны снизился на 1,1, а за 9 ч – всего на 3,4% (рис. 3, кривая 2); при нанофильтрации неочищенной воды этот показатель не изменился в те-

чение 3 ч, через 4 ч он снизился всего на 2,4%, однако затем снижение стало значительно интенсивнее, и за 7 ч оно составило 18% (рис. 3, кривая 2').

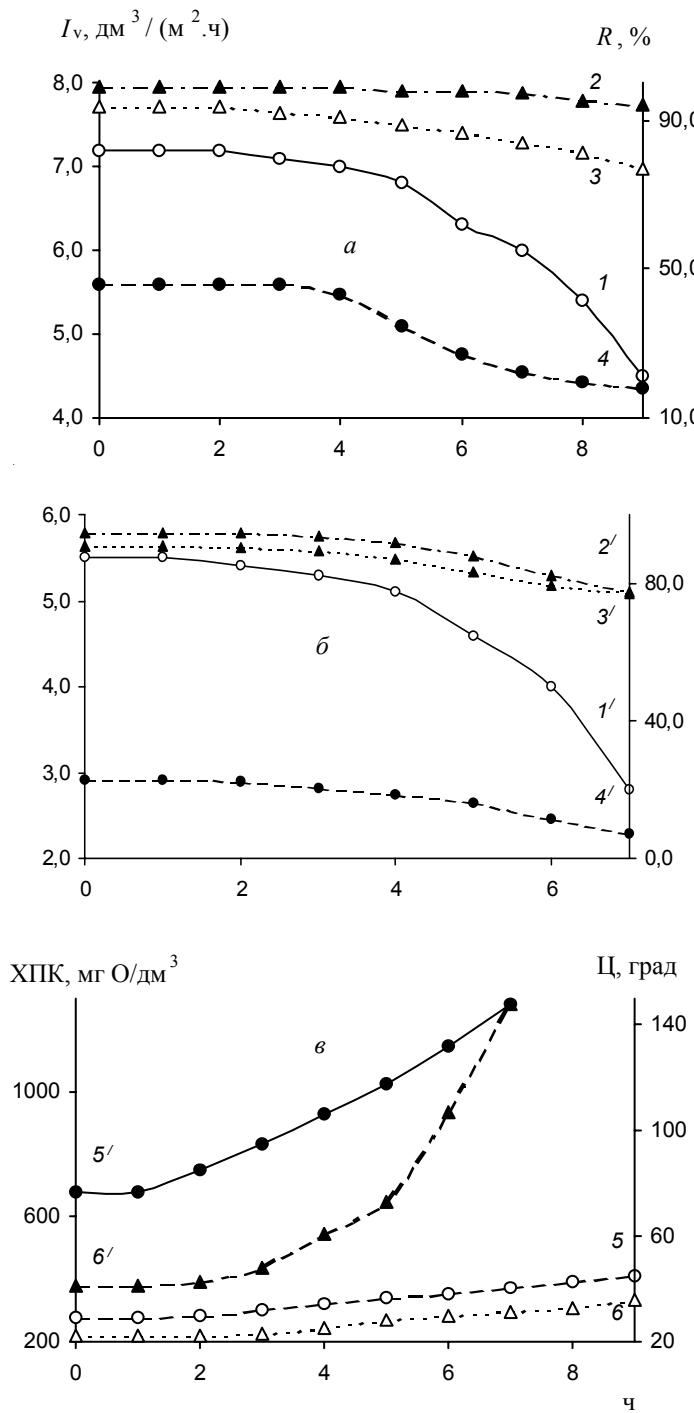


Рис. 2. Кинетические зависимости работы мембранны ОПМН-П при очистке дренажной воды полигона № 5: а – I_v мембранны (1), R ионов Ca^{2+} (2), Mg^{2+} (3) и Na^+ (4) при нанофильтрации дренажной воды, предварительно очищенной коагулацией; б – I_v мембранны (1'), R ионов Ca^{2+} (2'), Mg^{2+} (3') и Na^+ (4') при нанофильтрации исходной дренажной

воды; σ – ХПК ($5, 5'$) и цветность ($6, 6'$) пермеата при нанофильтрации дренажной воды, предварительно очищенной коагуляцией ($5, 6$) и исходной воды ($5', 6'$). Рабочее давление – 1,0 МПа

ХПК пермеата нанофильтрации предочищенной дренажной воды оставалось неизменным в течение 3 ч, а более или менее заметное его повышение наблюдалось после 6 ч работы мембранны (рис. 3, кривая 3); аналогично изменялась цветность (рис. 3, кривая 4). ХПК и цветность пермеата нанофильтрации неочищенной воды (рис. 3, кривые $3'$ и $4'$) начали заметно повышаться через 4 ч.

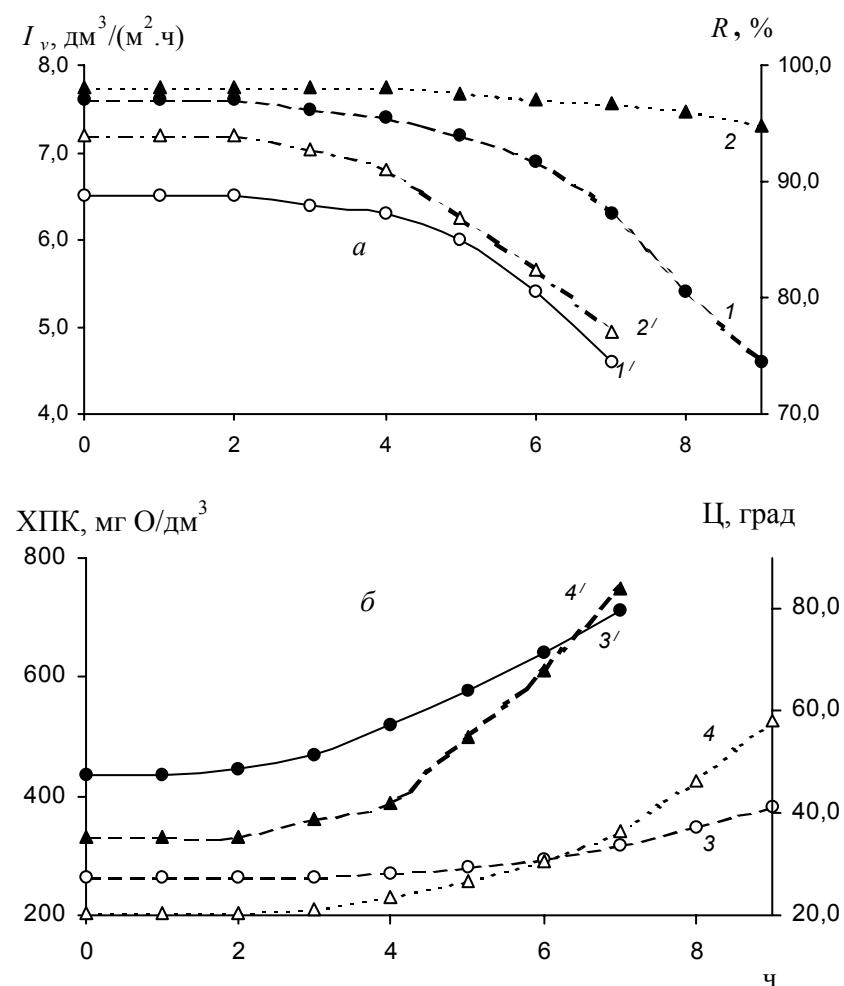


Рис. 3. Кинетические зависимости работы мембранны ОПМН-II при очистке дренажной воды полигона № 1: a – I_v мембранны (1, 1'), R ионов Ca^{2+} (2, 2') при нанофильтрации дренажной воды, предварительно очищенной коагуляцией (1, 2) и исходной воды (1', 2'); σ – ХПК (3, 3') и цветность (4, 4') пермеата при нанофильтрации дренажной воды,

предварительно очищенной коагуляцией (3, 4) и исходной воды (3', 4'). Рабочее давление – 1,0 МПа

Проведенные исследования показали, что при нанофильтрации предварительно очищенной дренажной воды полигона № 5 до отношения величины потока пермеата (Q_n) к общему потоку подаваемой воды ($Q_{\text{общ}}$) (коэффициент отбора пермеата), равного 0,5, I_v мембранны ОПМН-П практически не изменялась, в интервале $Q_n/Q_{\text{общ}} = 0,6 \div 0,7$ она снизилась на 6,7%, затем снижение становилось более заметным (рис. 4, кривая 1).

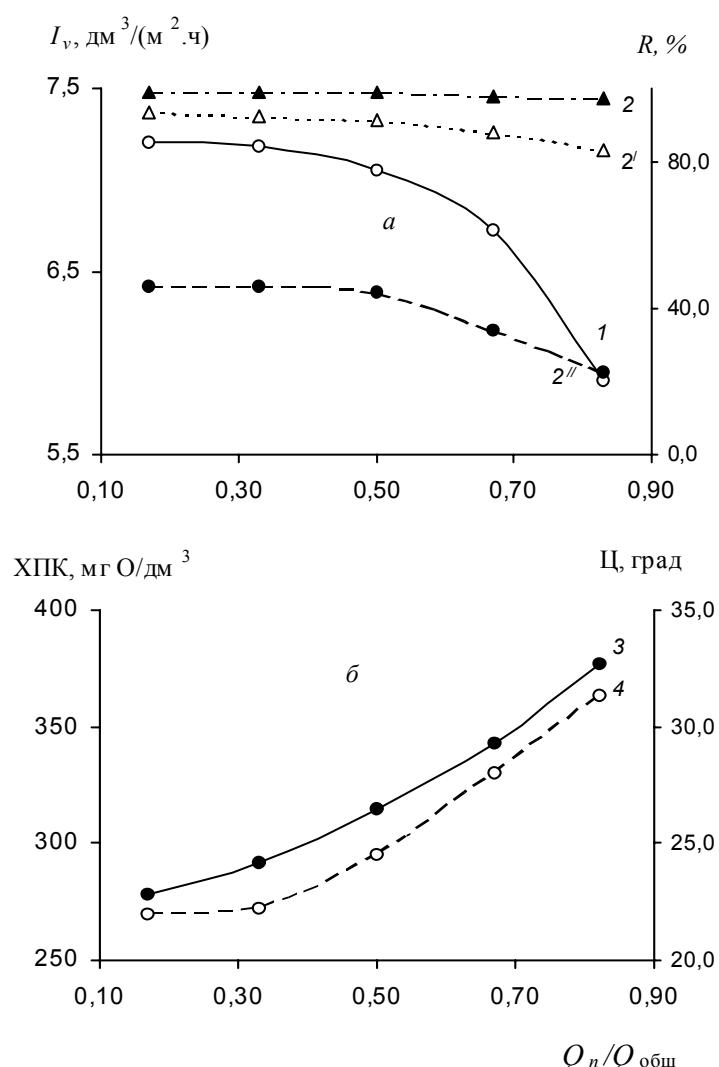


Рис. 4. Влияние коэффициента отбора пермеата при нанофильтрации предварительно очищенной коагуляцией дренажной воды полигона № 5: на I_v мембранны ОПМН-П (1) при 1,0 МПа и R ионов Ca^{2+} (2), Mg^{2+} (2') и Na^+ (2'') (а), а также на ХПК (3) и цветность (4) пермеата (б). Рабочее

давление – 1,0 МПа

Задержание ионов Ca^{2+} в изученном интервале соотношения потоков практически не изменялось (рис. 4, кривая 2), а ионов Mg^{2+} (кривая 2') и Na^+ (кривая 2'') стало заметно снижаться в интервале $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,6 \div 0,7$.

На основании приведенных данных можно рекомендовать использовать мембранны при нанофильтрации дренажной воды полигона № 5 при коэффициенте отбора пермеата равном 0,7. Однако ХПК пермеата, не увеличиваясь до $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,5$ более чем на ошибку определения, после указанного значения начинала возрастать, особенно в интервале $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,6 \div 0,7$ (рис. 4, кривая 3); изменение цветности пермеата было точно таким же (кривая 4). А поскольку содержание органических соединений в подаваемой воде является одним из главных факторов, влияющих на долгосрочность качественной мембранный очистки, следует ориентироваться на эти данные, т. е. при нанофильтрации дренажной воды полигона № 5 превышение коэффициентом отбора пермеата значения 0,6 нежелательно.

При нанофильтрации предочищенной дренажной воды полигона № 1 задержание Ca^{2+} не является определяющим фактором – оно изменяется настолько незначительно, что даже при $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,85$ его снижение не превышает 1,6% (рис. 5, кривая 2).

Содержание органических веществ в пермеате начинало заметно увеличиваться после достижения $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = \sim 0,7$; с $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,68$ до $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,85$ значение ХПК пермеата возросло от 16,2 до 29,4 от первоначально го (рис. 5, кривая 3). В данном случае выбор рабочего коэффициента отбора диктуется изменением I_v мембранны – при $Q_{\text{п}}/Q_{\text{общ}} = 0,68$ она снизилась на 12,5%, т.е. уже требовалась регенерация. Следовательно, при нанофильтрации дренажной воды полигона № 1 также целесообразно работать при соотношении потоков равном $\sim 0,6$.

Для очистки дренажной воды свалок ТБО сотрудниками Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины была разработана принципиальная технологическая схема опытной установки производительностью $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Согласно этой схеме дренажная вода свалки подвергается глубокой очистке и обессоливанию с использованием сочетания нанофильтрации и обратного осмоса; до баромембранныого узла в схеме предусмотрены несколько вариантов предварительной очистки (табл. 2). На основе предложенной схемы на полигоне № 5 была реализована опытная установка, в которой использованы НФ-модуль плоскорамного типа с мембраной ОПМН-П и обратноосмотический модуль низкого давления рулонного типа RE 4040-BL (производитель SAEHAN Industries, Inc.).

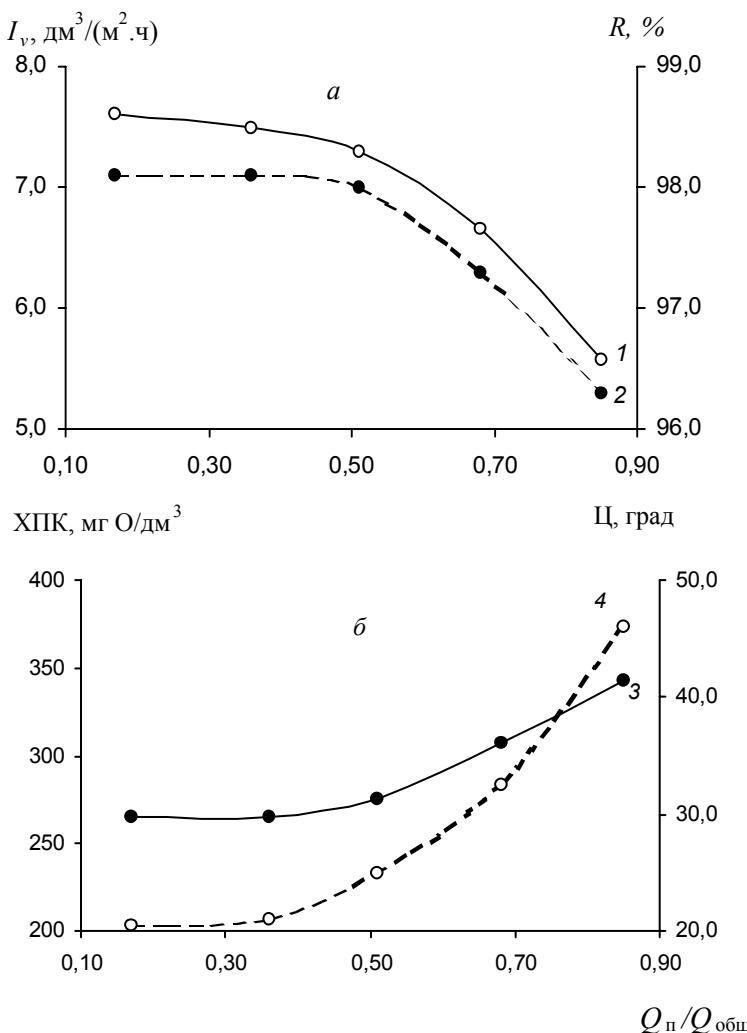


Рис. 5. Влияние коэффициента отбора пермеата в процессе нанофильтрации предварительно очищенной коагуляцией дренажной воды полигона № 1 на I_v мембранны ОПМН-П (1) и R ионов Ca^{2+} (2) (а), а также на ХПК (3) и цветность (4) пермеата (б). Рабочее давление – 1,0 МПа

Испытания опытной установки проводили в июне 2003 г. Контрольные отборы проб осуществляли после достижения стабильных показателей работы установки, на что, как правило, требовалось ~ 1 ч. В табл. 2 приведены результаты одного из таких испытаний, которые показали, что установка очищает дренажную воду полигона № 5 до необходимых норм по всем без исключения показателям; при этом нанофильтрация обеспечивает извлечение значительного количества органических загрязняющих веществ, а также частичное обессоливание дренажной

Таблица 2. Показатели дренажной воды полигона № 5 до и после очистки на опытной установке (производительность 0,5 м³/ч)

Показатель*	Исходная дренажная вода (полигон № 5)	Дренажная вода, последовательно подвергнутая обработке				Требования нормативного документа [15]
		коагуляцией**	нанофильтрацией	обратным осмосом I стадии	обратным осмосом II стадии	
pH	8,3	6,0	6,2	6,5	6,7	6,5 – 9,0
Сухой остаток, мг/дм ³	11 690	15 607	5 573	538	56	Не регл.
Натрий, мг/дм ³	1 936	1 927	1 006	96	9,2	То же
Калий, мг/дм ³	1 486	1 479	698	68	6,6	" – "
Цезий ***, мг/дм ³	44,6	43,5	21,8	2,1	1,0	" – "
Кальций, мг/дм ³	232	228	2,1	0,64	0,06	" – "
Магний, мг/дм ³	206	201	1,2	0,36	0,03	" – "
Стронций ***, мг/дм ³	0,87	0,79	0,1	Следы	Отс.	" – "
Аммоний, мг/дм ³	1 510	1 503	736	71	6,8	20
Железо общее, мг/дм ³	2,6	0,7	Отс.	Отс.	Отс.	2,0
Алюминий, мг/дм ³	0,17	136	Следы	То же.	То же	2,72
Суммарное содержание цветных и тяжелых металлов ****	1,79	1,09	0,16	" – "	" – "	4,33 ****
Хлориды, мг/дм ³	3 494	3 468	2 376	208	20,1	240
Сульфаты, мг/дм ³	70	5 250	448	54,6	6,7	380
ХПК, мг О/дм ³	3 405	1 584	317	42	6	500
Цветность, град	3 072	1 580	102	14	2	

*Приведенные показатели определены в Научно-техническом центре испытания воды ИКХХВ НАН Украины по [16]; **коагуляция проведена основным сульфатом алюминия; ***согласно измерению, выполненному в отделе радиохимии и экологии ИКХХВ, исходная дренажная вода имела уровень радиоактивности равный 40,29 Бк/дм³, обусловленный исключительно наличием природного изотопа ⁴⁰K; ****определяли Cu, Cr, Mn, Zn, Cd, Pb, содержащиеся в исходной воде в концентрации соответственно 0,38, 0,28, 0,06, 0,21, <0,005 и

Водами/концентрирование примесей

Таким образом, проведенные исследования показали, что нанофильтрацию можно рассматривать как эффективный метод предподготовки дренажных вод свалок ТБО перед обессоливанием и доочисткой обратным осмосом, позволяющий снизить содержание как органических, так и минеральных веществ, уменьшая тем самым нагрузку на обратноосмотическую мембрану.

Резюме. Досліджено основні технологічні параметри нанофільтрації дренажних вод звалищ твердих побутових відходів у с. Велики Дмитровичі і с. Пирогове Київської обл. Показано, що цей процес може розглядатися як ефективний метод попередньої підготовки зазначених стічних вод перед їх доочищеннем і знесоленням зворотним осмосом, який дозволяє знизити вміст органічних і мінеральних домішок у вихідній воді та тим самим зменшити навантаження на зворотноосмотичну мембрану.

V.V. Goncharuk, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, V.F. Skubchenko

NANOFILTRATION IN PRELIMINARY PURIFICATION OF DRAINAGE WATERS FROM SOLID DOMESTIC WASTE DUMPS

Summary

The basic technological parameters of the nanofiltration of drainage waters from the solid domestic dumps at Bolshiye Dmitrovichi village and Pirogovo village (Kyiv region) have been investigated. It is shown that this process can be considered as an effective method of preliminary treatment of the mentioned waters before their tertiary treatment and demineralization by the reverse osmosis allowing to decrease the content of organic and mineral admixtures in the initial water and to reduce a load on the reverse osmotic membrane thereby.

1. Экологическая биотехнология / Под ред К.Ф. Форстера и Д.А. Вейза. – Л.: Химия, 1990. – 383 с.
2. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
3. Brunelle M.T. // Desalination. – 1980. – **32**, N 1/3. – P. 127 –135.
4. Potts D.E., Ahlert R.C., Wang S.S. // Ibid. – 1981. – **36**, N 3. – P. 235 – 264.
5. Moody C.D., Kaakinen J.W., Lozier J.C., Laverty P.E. // Ibid. – 1983. – **47**. –

- P. 257 – 265.
6. Olsen O.J., Haagensen U.H. // Ibid. – 1983. – **47**. – P. 239 – 253.
 7. Асылова К.Г., Назаров В.И., Цалик И.Л. // Химия и технология воды. – 1984. – **6**, № 3. – С. 260 – 262.
 8. Полимерные мембранны Владивосток. Рулонные фильтрующие элементы. – Владивосток: ЗАО НТИ "Владивосток", 1999. – 23 с.
 9. Ohya H., Suzuki T., Nakao S. // Desalination. – 2001. – **134**, N 1/3. – P. 29 – 36.
 10. Matsuura T. // Ibid. – 2001. – **134**, N 1/3. – P. 47 – 54.
 11. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. – California: Mc Graw-Hill, 2000. – 514 p.
 12. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
 13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
 14. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов Ю.И. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
 15. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва (Розпорядження Київської міської адміністрації від 18.06.2003 року № 1073. – 10 с.
 16. 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 04.10.2005