



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75215 (13) C2
(51) МПК (2006)
C02F 1/46
C02F 1/52
C02F 1/44
B01D 61/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ЗВАЛИЩ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

1

(21) 2004042621
(22) 07.04.2004
(24) 15.03.2006
(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.
(72) Гончарук Владислав Володимирович, Балакіна Маргарита Миколаївна, Кучерук Дмитро Дмитрович, Скубченко Володимир Федорович
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
(56) RU 2006479 C1, 30.01.1994
RU 2077505 C1, 20.04.1997
RU 2093474 C1, 20.10.1997
JP 62180793, 08.08.1987

2

Заявка України UA 2004021197, подан. 18.02.2004, опубл. 15.09.2005, C02F 1/52
UA 66206 A, 15.04.2004, C02F 1/52
Заявка України UA 2003077147, подан. 29.07.2003, опубл. 17.05.2005, C02F 1/44, 5/06
Заявка України UA 2003077147, подан. 29.07.2003, опубл. 17.05.2005, C02F 1/44, 5/06
(57) Спосіб очищення стічних вод звалищ твердих побутових відходів, переважно таких, які містять амонійні сполуки, що включає гальванокоагуляцію та наступну баромембранну обробку, який **відрізняється** тим, що попередньо в воду, що очищають, вводять оксид кальцію в кількості 12-20 г/дм³.

Винахід відноситься до області обробки води, промислових і побутових стічних вод (СВ), зокрема, до гальванокоагуляційного очищення, і може бути використаний для комплексного очищення СВ звалищ твердих побутових відходів (ЗТПВ), переважно таких, які містять амоній, перед баромембранним очищенням.

Відомий спосіб очищення СВ, переважно ЗТПВ [Патент України №66206А, МПК7 C02F 1/52, опубл. 15.04.2004. Бюл. №4] [1], де очищенню піддають СВ ЗТПВ, висококонцентровані по органічним речовинам, для зменшення забруднення мембран органічними речовинами в процесі баромембранного очищення.

Очищенню піддають СВ, вміст органічних речовин в якій характеризується величиною хімічного споживання кисню (ХСК), рівним 2343-5010 мг О₂/дм³ [Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. - 448с., С.73-77] [2].

Для здійснення процесу очищення підкислену до рН 5,0-6,0 і з вмістом пероксиду водню 4,5-13,6 г/дм³ стічну воду поміщають у гальванокоагулятор, який обертається з кутовою швидкістю 10 об/хв, масове співвідношення коксу та залізної

стружки в загрузці якого складає 1:2, відповідно. Процес очищення проводять протягом 30-60 хв. у періодичному режимі. Після відділення обробленої води від шламу фільтруванням через напірний піщаний фільтр і мікрофільтр, наприклад патронного типу, вода (ступінь її очищення, яку оцінюють за зміною ХСК по відношенню до вихідного значення у відсотках, складає 60,1-80,3%) подається на баромембранне доочищення.

Недоліком відомого способу [1] є недостатньо високий ступінь очищення від органічних речовин, що приводить до забруднення поверхні мембран у процесі баромембранної обробки та необхідності їх промивки.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та досягаємим результатом є спосіб очищення стічних вод [Заявка №2004021197 подана Заявником 18.02.2004р. до Укрпатенту] [3].

Сутність способу полягає в наступному.

Очищенню піддають стічну воду звалища твердих побутових відходів у с. Пирогове Київської області (полігон №1), яка характеризується такими показниками: ХСК=3200-4750 мг О₂/дм³, вміст Мп²⁺=0,3-0,5, Сr³⁺=0,6-0,7, Zn²⁺=0,7-0,9, Cd²⁺=0,1-

(19) UA (11) 75215 (13) C2

0,5, $\text{Cu}^{2+}=0,2-0,7$, $\text{Al}^{3+}=6,0-6,9$, $\text{Pb}^{2+}=0,3-1,0\text{мг/дм}^3$.

Процес очищення здійснюють у гальванокоагуляторі, що являє собою барабан, який обертається з кутовою швидкістю 10об/хв. і заповнений коксом і залізною стружкою при масовом співвідношенні 1:2, відповідно; завдяки контакту залізної стружки з коксом утворюється гальванопара, при цьому за рахунок анодного розчинення залізної стружки генеруються іони Fe^{2+} які гідролізуються та утворюють активний коагулянт.

Стічну воду ЗТПВ піддають гальванокоагуляції в дві стадії. На першій стадії гальванокоагуляцію здійснюють при рН 8-9 протягом 8-10хв. Частково очищену воду відділяють від осаду, наприклад, за допомогою насоса перекачують у інший гальванокоагулятор на другу стадію гальванокоагуляції, яку здійснюють при рН 5-6 протягом 15-20хв. у присутності пероксиду водню як окиснювача, що сприяє прискоренню окиснення іонів Fe^{2+} у Fe^{3+} . Очищену воду для відокремлення від шламу подають на напірний піщаний фільтр і мікрофільтр, наприклад, патронного типу (досягаємий ступінь очищення по ХСК 82,1-85,9%), а потім на вузол баромембранного доочищення. Ресурс роботи мембран збільшується завдяки підвищенню ступеня очищення СВ ЗТПВ порівняно з відомим способом [1].

Для ЗТПВ характерно утворення СВ надзвичайно різноманітного складу. Одним із найважливіших факторів, які впливають на склад СВ ЗТПВ, є тривалість експлуатації звалища, зокрема, зі збільшенням терміну експлуатації зменшується вміст у СВ амонійного азоту [Экологическая биотехнология / Под ред. К.Ф. Форстера, Д.А. Вейза. Л.: Химия, 1990. - 383с., С.150-151] [4]. Ці дані узгоджуються з проведеними нами дослідженнями, які показали, що вміст амонійного азоту в СВ ЗТПВ полігону №1, який закрито в 1986 році, складає 350-500мг/дм³, при цьому СВ діючого ЗТПВ у с. Великі Дмитровичі Київської області (полігон №5), містить 1700-2000мг/дм амонійного азоту.

Нами була досліджена ефективність очищення СВ ЗТПВ полігону №5 із використанням відомого способу [3], Гальванокоагуляції піддали СВ із показником ХСК, який дорівнює 3060мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, яка містить іони металів у кількості Mn^{2+} - 0,17, Cr^{3+} - 0,28, Zn^{2+} - 0,45, Cd^{2+} - <0,0005, Cu^{2+} - 0,04, Al^{3+} - 0,9, Pb^{2+} - 0,12мг/дм³, а також 1900мг/дм³ амонійного азоту. Проведені дослідження показали, що реалізація відомого способу [3] для очищення вказаної СВ після гальванокоагуляції забезпечує 85,8%-ний ступінь очищення від органічних речовин (до ХСК 434мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$), повне вилучення іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю, проте вміст амонійного азоту зменшується всього лише до 1380мг/дм³, і навіть після баромембранної обробки з використанням нанофільтрації та зворотного осмосу вміст амонійного азоту в очищеній воді складає 49,4мг/дм, що більш, ніж удвічі перевищує ПДК на скид у каналізацію (20,0мг/дм [Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва (Розпорядження Київської міської адміністрації від 18.06.2003 року

№1073, С.10.)] [5]).

Таким чином, основним недоліком відомого способу [3] є низький ступінь видалення амонійних сполук, попадання яких зі стоками в водойми призводить до надмірного розвитку водоростей і переважанню небажаних видів планктону [Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков и др. М.; Стройиздат, 1985. - 335с., С.220] [6]).

В основу винаходу поставлена задача удосконалити спосіб очищення СВ ЗТПВ шляхом проведення процесу гальванокоагулювання в присутності оксиду кальцію, заявляема кількість якого забезпечує глибоке комплексне очищення СВ від органічних речовин, іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю в одну стадію, а також вилучення амонійних сполук, що забезпечує їх вміст після доочищення на баромембранній установці до норм ПДК на скид у каналізацію та нижче.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб очищення стічних вод звалищ твердих побутових відходів, переважно таких, які містять амоній, що включає гальванокоагуляцію з наступною баромембранною обробкою, в якому, згідно з винаходом, попередньо в воду, що обробляють, вводять оксид кальцію в кількості 12-20мг/дм³.

Нами експериментальне встановлено, що введення у воду, що обробляють, заявляємої кількості оксиду кальцію дозволяє створити вихідне рН середовища 9,5-10,0, яке в процесі гальванокоагуляції зростає до 10,0-12,5, що є необхідним і достатнім для забезпечення одночасного протікання процесів глибокого очищення СВ ЗТПВ від органічних речовин, іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю, як ми вважаємо, за рахунок їх переведення у вилучаємий шлам, а також видалення амонійного азоту за рахунок переведення його у вільний аміак.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак заявляемого способу є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - глибокого очищення СВ ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам і які містять іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також амонійні сполуки:

- від органічних сполук - на 86,1-88,5 %;
- практично повне вилучення іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю;
- видалення амонійних сполук після баромембранного доочищення до норм ПДК на скид у каналізацію та нижче.

Спосіб реалізується наступним чином.

Очищенню піддають СВ ЗТПВ, які характеризуються ХСК 2343-5010мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, і вміщують іони металів у кількості Mn^{2+} - 0,06-0,25, Cr^{3+} - 0,15-0,35, Zn^{2+} - 0,33-0,54, Cd^{2+} - <0,0005, Cu^{2+} - 0,01-0,08, Al^{3+} - 0,2-6,2, Pb^{2+} - 0,01-0,3мг/дм³, а також 1700-2000мг/дм³ амонійного азоту.

Процес очищення здійснюють у гальванокоагуляторі, що являє собою барабан, який обертається з кутовою швидкістю 10об/хв, заповнений коксом і залізною стружкою при масовом співвідношенні 1:2, відповідно, при загальній масі 750г; завдяки електрохімічній взаємодії

залісної стружки з коксом генеруються іони Fe^{2+} які гідролізуються та утворюють активний коагулянт.

У гальванокоагулятор подають 1дм очищеної СВ і оксид кальцію в кількості 12-20г/дм³ для створення рН середовища 9,5-10,0; це забезпечує в процесі гальванокоагуляції, який проводиться протягом 15-30хв., досягнення величин рН 10,5-12,5, що приводить до вилучення органічних речовин та іонів металів у шлам, а також сприяє переводу амонійного азоту зі зв'язаної форми у вільну - аміак, що дозволяє видалити його з СВ.

Очищену воду відділяють від шламу фільтруванням через напірний піщаний фільтр і мікрофільтр, наприклад, патронного типу.

Ступінь очищення від органічних речовин розраховують за формулою:

$$\text{Ст. оч.} = \frac{\text{ХСК}_{\text{вих.}} - \text{ХСК}_{\text{кін.}}}{\text{ХСК}_{\text{вих.}}} 100\%$$

Ступінь очищення за ХСК, що досягається, складає 86,1-88,5%.

Вміст іонів металів у вихідній і очищеній воді визначають методом атомно-абсорбційної спектроскопії за методиками, викладеними в [2, С.22-25], амонійного азоту - фотометрируванням з реактивом Неслера [2, С.109-111].

В очищеній воді іони Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} практично відсутні, вміст амонійного азоту після гальванокоагуляції складає 474-561мг/дм³.

Відфільтровану очищену СВ подають на доочищення на вузол баромембранної обробки; після баромембранного доочищення вміст амонійного азоту в очищеній воді складає 17,7-20,0мг/дм³.

Приклад виконання за винаходом.

Очищенню піддають СВ ЗТПВ полігону №5 із такими фізико-хімічними показниками:

- вміст органічних речовин характеризується показником ХСК 3060 $\text{O}_2/\text{дм}^3$;
- вміст іонів кольорових металів складає: Mn^{2+} - 0,17, Cr^{3+} - 0,28, Zn^{2+} - 0,45, Cd^{2+} - <0,0005, Cu^{2+} - 0,04, Al^{3+} - 0,9, Pb^{2+} - 0,12мг/дм³ (сумарний вміст іонів перерахованих металів - 1,96мг/дм³);
- вміст амонійного азоту складає 1900мг/дм³.

У гальванокоагулятор, що описаний вище, подають 1дм³ очищеної СВ і оксид кальцію в кількості 20г/дм³, яка забезпечує створення вихідного рН 10,0. Гальванокоагулятор за допомогою мотора приводять до обертання з кутовою швидкістю 10об/хв, і СВ піддають обробці протягом 30 хв. У процесі гальванокоагуляції рН підвищується та досягає величини 12,5, що забезпечує одночасне протікання процесів глибокого очищення від органічних речовин, іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю шляхом осадження в шлам, а також перевод амонійного азоту у вільну форму та його вилучення.

Потім очищену воду фільтрують через напірний піщаний фільтр і мікрофільтр патронного

типу. Показник ХСК очищеної води дорівнює 352мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$.

Ступінь очищення по ХСК складає:

$$\text{Ст. оч.} = \frac{3060 - 352}{3060} 100\% = 88,5\%.$$

В очищеній воді іони Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} практично повністю відсутні. При цьому вміст амонійного азоту в очищеній воді складає 475мг/дм³.

Після фільтрування воду направляють на баромембранне доочищення, після якого вміст амонійного азоту в ній складає 17,3мг/дм³ (таблиця 1, приклад 3).

Аналогічно прикладу виконання за винаходом були здійснені досліді по очищенню СВ ЗТПВ, фізико-хімічні характеристики якої наведені вище, при різних кількостях введенного оксиду кальцію як у заявлюваному діапазоні, так і при позамежних значеннях.

Встановлено, що умови процесу гальванокоагуляції, що заявляються є оптимальними для комплексного глибокого очищення від органічних речовин, іонів кольорових металів, алюмінію, свинцю та амонійних сполук. Дані наведені в таблиці 1, приклади 1-3.

При позамежному зниженні кількості введенного оксиду кальцію, наприклад до 10г/дм³ не досягаються значення рН, необхідні для глибокого очищення СВ від органічних речовин і вилучення амонійних сполук - залишкова кількість амонійного азоту в очищеній воді після баромембранного доочищення складає 34,0 мг/дм³, що в 1,7 рази перевищує ПДК на скид у каналізацію (таблиця 1, приклад 4).

Позамежне підвищення кількості введенного оксиду кальцію, наприклад до 23г/дм³, практично не приводить до покращання ступеня очищення СВ від органічних речовин і амонійних сполук, тобто економічно недоцільно (таблиця 1, приклад 5).

Дані по реалізації запропонованого способу очищення СВ, які характеризуються фізико-хімічними показниками (ХСК, вміст іонів кольорових металів, алюмінію, свинцю та амонійних сполук) у достатньо широкому інтервалі, підтверджують ефективність глибокого комплексного очищення СВ ЗТПВ, переважно таких, які містять амоній, при використанні заявляемого реагента - оксиду кальцію (таблиця 2).

Порівняльний аналіз ефективності запропонованого та відомого [3] способів показує, що реалізація заявлюваного способу дозволяє:

- підвищити ступінь очищення СВ ЗТПВ від органічних речовин в основному на 1,5-3,1%;
- практично повністю видалити іони кольорових металів, алюмінію та свинцю;
- забезпечити видалення амонійних сполук до залишкового вмісту амонійного азоту до рівня ПДК на скид у каналізацію та нижче, що перешкоджає забрудненню довкілля токсичною речовиною - аміаком.

Таблиця 1

№ п/п	Умови гальванокоагуляції СВ ЗТПВ			Показники очищення СВ ЗТПВ				
	кількість введеного оксиду кальцію, г/дм ³	значення рН		після гальванокоагуляції				після баромембранного доочищення
		вихідне	кінцеве	показник ХСК, мг О ₂ /дм ³	ступінь очищення по ХСК, %	сумарний вміст іонів металів, мг/дм	амонійний азот, мг/дм	амонійний азот, мг/дм
за винаходом								
1.	12	9,5	10,5	425	86,1	отс.	568	20,0
2.	16	9,7	11,9	389	87,3	отс.	524	18,7
3.	20	10,0	12,5	352	88,5	отс.	475	17,3
поза межні значення								
4.	10	9,0	9,8	539	82,4	отс.	950	34,0
5.	23	10,8	12,7	350	88,6	отс.	472	17,2
за відомим способом [3]								
6.	Двостадійна обробка		5,7	434	85,8	отс.	1380	49,4

Таблиця 2

№ п/п	Вихідні показники СВ ЗТПВ			Кількість введеного оксиду кальцію, г/дм ³	Показники очищеної СВ ЗТПВ				
	показник ХСК, мг О ₂ /дм ³	сумарний вміст іонів металів, мг/дм ³	амонійний азот, мг/дм ³		після гальванокоагуляції				після баромембранного доочищення
					показник ХСК, мг О ₂ /дм ³	ступінь очищення по ХСК, %	сумарний вміст іонів металів, мг/дм ³	амонійний азот, мг/дм ³	
1.	2343	0,76	1700	12	284	87,9	отс.	499	18,3
2.	4271	2,088	1924	20	513	88,0	отс	481	17,7
3.	5010	7,72	2000	16	686	86,3	отс	547	19,8