

## УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 628.4

# ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЗАХОРОНЕННЫХ ПРОДУКТОВ МЕХАНИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ В ПОЛНОМАСШТАБНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

© 2023 г. Т. И. Юганова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН,  
Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000 Россия

\*E-mail: tigryu@gmail.com

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Рассмотрены полномасштабные эксперименты по выщелачиванию загрязняющих веществ из продуктов механико-биологической обработки твердых коммунальных отходов (ТКО), моделирующие захоронение на реальном полигоне. Это исследования в больших реакторах и в экспериментальной секции полигона ТКО, куда помещены стабилизированные отходы. Описываются результаты этих экспериментов и сравниваются с полученными в ходе различных лабораторных тестов. Даются рекомендации по усовершенствованию лабораторных тестов и прогнозных моделей.

**Ключевые слова:** твердые коммунальные отходы, механико-биологическая обработка, стабилизованные отходы, выщелачивание, органическое вещество, тяжелые металлы, полномасштабные эксперименты

DOI: 10.31857/S0869780923010101, EDN: HSOWWU

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в европейских странах ключевую роль в управлении отходами играет механико-биологическая обработка отходов (МБО) посредством аэробного компостирования и/или анаэробного сбраживания. МБО позволяет наряду со сжиганием отходов или в качестве альтернативы сжиганию значительно уменьшить объем отходов, направляемых на захоронение, и, в частности, свести до минимума объем биологически реакционноспособных веществ в этом потоке. Процессы МБО, возможности использования стабилизированных отходов (СО), проблемы выщелачивания загрязняющих веществ из СО и допустимости захоронения СО на полигонах ТКО описаны ранее [1, 2].

Как правило, для оценки процесса выщелачивания отходов могут быть приняты два разных подхода: лабораторные эксперименты с объединением различных процедур тестирования (например, статические эксперименты или инфильтрационные тесты в колонках с восходящим потоком) или опробование на реальных полигонах. Реакторы-имитаторы полигонов позволяют лучше прогнозировать качество фильтрата в долгосрочной перспективе, чем лабораторные статические тесты [10]. Что касается натурных исследований на реальных полигонах, то пока нет данных

о производительности полигонов, заполненных только СО [16], и имеется лишь немного данных о полигонах, куда поступала различная доля СО [15].

Долгосрочное поведение СО на полигонах будет отличаться от поведения необработанных ТКО из-за удаления определенных фракций отходов во время механической обработки и частичного разложения во время биологической обработки. Знание о газообразовании и выщелачивании СО необходимо для оценки рисков, связанных с принимающими их полигонами, а также для их эффективного проектирования, эксплуатации и последующего обслуживания, включая системы управления газом и фильтратом [17]. Важно, чтобы исследователи создавали и тестировали новые модели и/или инструменты для оценки качества СО, чтобы определить, можно ли не направлять их на полигоны, и в то же время оценить производство фильтрата и биогаза на полигонах, которые будут получать только остатки от переработки отходов [11].

Настоящая статья посвящена полномасштабным экспериментам по выщелачиванию загрязняющих веществ (ЗВ) из СО, моделирующим захоронение на реальном полигоне. В России опыт МБО пока ограничен, поэтому рассматриваются зарубежные исследования в больших реакторах и

экспериментальной секции полигона ТКО, куда помещены СО.

Цель работы – проанализировать результаты этих экспериментов, в некоторых аспектах отличающиеся от полученных в лаборатории, дать рекомендации по усовершенствованию лабораторных тестов и прогнозных моделей.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В БОЛЬШИХ РЕАКТОРАХ

### *Устройство и функционирование реакторов*

В исследованиях [16, 17] рассматривались два вида СО (с предприятий в Великобритании и Германии), прошедших различную обработку. Подготовка и состав этих СО описаны также в [1]. Так, в Великобритании отходы после механической обработки компостировались аэробно в принудительно вентилируемых валках с регулярным увлажнением и переворачиванием в полностью закрытых цехах в течение 6 нед. После обработки материал снова просеивался для извлечения любых оставшихся сухих материалов, пригодных к повторному использованию, в результате чего максимальный размер частиц остаточных СО составлял около 20 мм. В Германии отходы после механической обработки анаэробно сбраживались в ферментационных танках в течение 3 нед. Сброженный материал извлекался и переносился в зону последующей аэробной обработки, где он разлагался дальше в закрытых валках в течение примерно 6 нед. Максимальный размер частиц остаточного материала составлял около 60 мм. Таким образом, СО из Германии образовывались после более продолжительной (около 9 нед) анаэробной и аэробной биологической обработки сырых ТКО по сравнению с 6-недельной аэробной биологической обработкой отходов из Великобритании и состояли из более крупных частиц.

Для изучения долгосрочного поведения СО на полигонах были использованы большие консолидирующие анаэробные реакторы (*consolidating anaerobic reactors – CAR*) путем моделирования анаэробных условий. Корпус каждого реактора CAR состоял из газонепроницаемого цилиндра из плексигласа диаметром 480 мм и высотой 900 мм. В основание реактора был уложен 100-санитметровый слой гравия, перекрытый геотекстилем. Затем размещались примерно 40 кг СО, высушенные в печи при 70°C, слоями по 5 см до общей высоты 50 см. Еще один слой гравия толщиной 5 см был уложен на верхней поверхности отходов, покрытой геотекстилем. Каждый реактор CAR был оборудован системой рециркуляции фильтрата с перистальтическим насосом.

Контрольный реактор (CAR1) и тестовый реактор (CAR2) были полностью закрыты. Для регулирования потока газа и фильтрата были уста-

новлены соответствующие клапаны. Затем реакторы барботировались газообразным азотом для удаления кислорода. CAR2 был заполнен 80 л синтетического фильтрата, содержащего деионизированную воду, смешанную с минеральными питательными веществами и микроэлементами. Был добавлен инокулят анаэробно сброшенного осадка с предприятия по очистке сточных вод, чтобы гарантировать присутствие жизнеспособных метаногенных бактерий и стимулировать метаногенез. В контрольный реактор (CAR1) добавлялись 80 л синтетического фильтрата, смешанного с уксусной и пропионовой кислотами в концентрации 10 г/л каждая, для подавления микробной активности и задержки метаногенеза. Фильтрат и отходы в CAR вновь барботировались газообразным азотом, и начиналась непрерывная рециркуляция фильтрата со скоростью 1.38 л/ч вниз через отходы. К СО в CAR прикладывалась постоянная вертикальная нагрузка 50 кПа, моделирующая анаэробные условия на глубине ~5 м на полигоне ТКО. В каждом реакторе поддерживалась постоянная температура около 30°C с помощью тепловой подушки. Эксплуатация в таком режиме продолжалась 347 и 279 сут для CAR1 и CAR2 соответственно. CAR1 работал при ~20°C в комнате с управляемой температурой, а CAR2 поддерживался при постоянной мезофильной температуре 30°C для создания благоприятной среды для роста микроорганизмов. Объем и состав биогаза и качество фильтрата отслеживались на регулярной основе, чтобы понимать степень стабилизации отходов.

Образцы фильтрата анализировались на pH, электрическую проводимость (ЭП), окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), содержание общего органического углерода (ООУ), летучих жирных кислот (ЛЖК), аммонийного азота ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ).

На том же аппарате CAR2 в течение 919 сут проводились эксперименты со свежими ТКО из того же источника в Великобритании [7]. Рассматривались изменения характеристик фильтрата с продолжительностью МБО.

### *ОВП, pH, ЛЖК, производство биогаза*

Изменения ОВП фильтрата в CAR2 показывают, что на ранней стадии создались восстановительные условия: ОВП резко снижается между началом компостирования и тридцатыми сутками примерно от -200 до -300 мВ. Последнее является оптимальным для метаногенеза.

Производство биогаза и pH фильтрата, содержание ЛЖК и углерода – индикаторы возникновения и развития биоразложения. Данные, иллюстрирующие изменение во времени общего количества pH фильтрата и общего содержания ЛЖК,

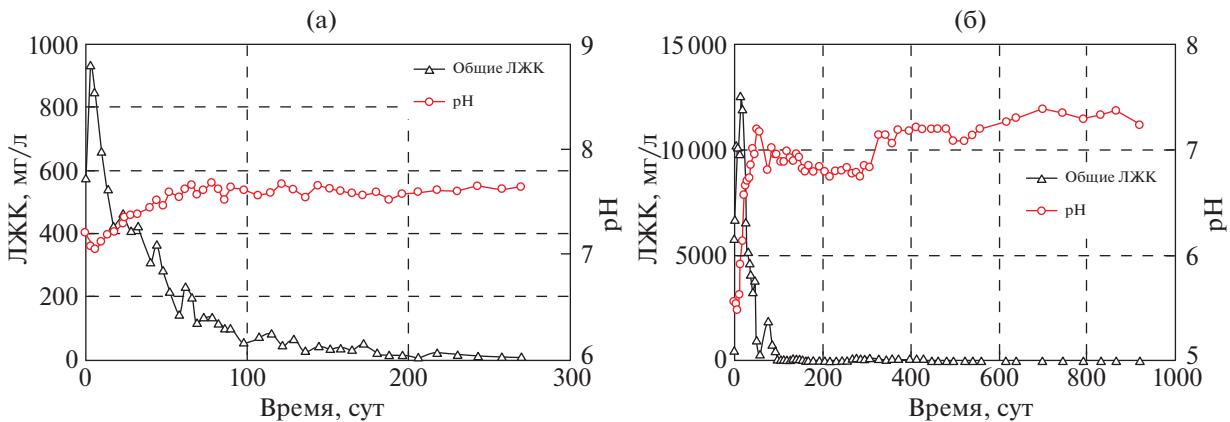


Рис. 1. ЛЖК в фильтрате и рН для: (а) – СО [17], (б) – свежих ТКО [7] из Великобритании.

показаны на рис. 1а для отходов СО Великобритании. После первой недели производство биогаза начало увеличиваться, а концентрации ЛЖК и ООУ в фильтрате стали падать, т.е. начинался метаногенез. Сравнительные данные для свежих ТКО [7] представлены на рис. 1б. Очень короткая ацидогенная стадия для СО по сравнению с 40 сут, наблюдавшимися для свежих ТКО в [7], согласуется с разложением органических соединений во время МБО.

Окончательные стабильные значения рН составляли от 7.5 до 7.7 (см. рис. 1б). Низкие конечные концентрации ЛЖК указывают на то, что большая часть доступного органического вещества была преобразована в биогаз, и была достигнута биологическая стабилизация.

#### *Органический углерод в фильтрате*

Органическая нагрузка фильтрата была проанализирована с позиций содержания ООУ. Оно увеличилось в течение первой недели в результате быстрой деградации и гидролиза органических веществ из отходов на начальной короткой ацидогенной стадии. После наступления метаногенных условий содержание ООУ начало медленно снижаться в результате процессов биодеградации и гумификации органического вещества и стало стабильным к концу эксперимента на уровне примерно 650 и 290 мг/л для СО Великобритании и Германии соответственно. Этот ООУ в основном устойчивый – по-видимому, гуминовые и фульвокислоты, как предполагали авторы [9]. Органическая нагрузка фильтрата из СО Германии была низкой по сравнению с таковой из СО Великобритании, что согласуется с меньшим содержанием органических веществ в СО Германии из-за различных шагов биологической обработки.

Значения ООУ и РОУ были очень близкими, что указывает на то, что большая часть органического углерода в фильтрате была растворена.

Первоначальное повышение концентрации неорганического углерода (НОУ) в фильтрате, вероятно, связано с преобразованием углерода в неорганические формы, такие как гидрокарбонаты и карбонаты. Последующее снижение НОУ происходит из-за осаждения карбонатов кальция и магния.

Более низкое содержание органических веществ в фильтратах СО по сравнению со свежими ТКО, согласуется с выводами авторов [15], но эти значения превышают наблюдавшиеся в исследовании [18]. ООУ фильтрата в СО Германии был меньше, чем в СО Великобритании, что согласуется с меньшим исходным содержанием органических веществ в результате более тщательной предварительной биологической обработки.

Данные [7] для свежих ТКО по ООУ подтверждают эффективность предварительной обработки в снижении содержания ООУ в фильтрате, как на начальном этапе, так и после стабилизации. Следовательно, такая обработка может быть полезной для снижения не только первоначального, но и долгосрочного потенциала загрязнения отходов на полигоне.

#### *Аммонийный и общий азот*

На рис. 2 показаны концентрации общего (OA) и аммонийного ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) азота в фильтратах из двух образцов СО. Общий азот в принципе представляет собой сумму нитрита, нитрата, аммонийного и органического азота. Поскольку ожидается, что в анаэробных условиях и при отрицательном ОВП уровни нитритного и нитратного азота будут низкими, общий азот в этом случае будет состоять в основном из аммонийного и органического азота. Поэтому тенденция OA была такой же, как и для аммонийного азота.

Концентрации как OA, так и  $\text{NH}_4\text{-N}$  увеличивались со временем, в отличие от снижения ООУ. Первоначальное резкое увеличение OA и  $\text{NH}_4\text{-N}$

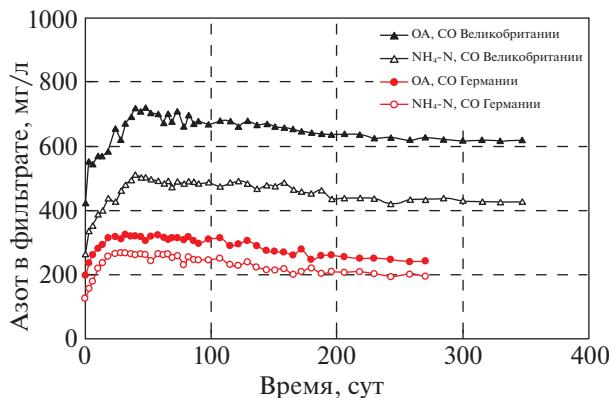


Рис. 2. Азот в фильтрате для СО Великобритании и Германии [17].

можно объяснить прямым вымыванием аммония из отходов и микробиальным разложением азотистых органических соединений, включая белки и аминокислоты.

После начального увеличения значения ОА и NH<sub>4</sub>-N оставались стабильными в течение определенного периода. Затем концентрация аммонийного азота очень медленно снижалась до стабильных значений примерно 425 мг/л и 195 мг/л для СО Великобритании и Германии соответственно. Возможные объяснения: сорбция на массе отходов; анаэробное окисление аммония (анаммоекс) и преобразование в газообразный азот; микробное поглощение для роста новых клеток; формирование вторичного минерала, например, струвита<sup>1</sup> [17].

Потенциал выщелачивания азота из СО Германии меньше, чем из СО Великобритании, вероятно, в результате более низкого общего содержания азота в самих отходах.

На рис. 3 сравниваются нагрузки фильтрата по аммонийному азоту, измеренные в исследовании СО [17], с данными, полученными в [7] для свежих ТКО (данные пересчитаны на массу СО).

Концентрации аммония, измеренные в фильтрате из свежих ТКО, были не только значительно выше, но также заметно увеличивались со временем в отличие от постепенного снижения в СО. (Резкое увеличение концентрации аммонийного азота сразу после 600 сут было объяснено в [7] гибелью/лизисом<sup>2</sup> бактериальной биомассы.) Преимущества предварительной обработки отходов в снижении нагрузки фильтрата аммонийным азотом очевидны, при этом наиболее тщательно обработанные отходы демонстрируют наименьшие начальные и остаточные потенциальные нагрузки загрязнения.

<sup>1</sup> Струвит – биогенный минерал, водный фосфат аммония и магния.

<sup>2</sup> Лизис – растворение клеток и их систем, в том числе микроорганизмов, под влиянием различных агентов.

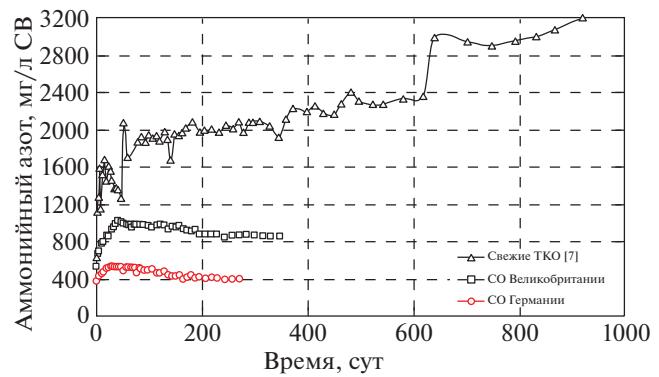


Рис. 3. Нагрузка NH<sub>4</sub>-N в свежих ТКО и СО [17].

### Тяжелые металлы

Образцы фильтратов СО Великобритании и Германии были проанализированы на шесть ТМ: цинк (Zn), никель (Ni), медь (Cu), хром (Cr), кадмий (Cd) и свинец (Pb). После начала метаногенеза концентрации металлов имели тенденцию к снижению из-за формирования сильно восстановительной среды (низкий ОВП). Произошло значительное уменьшение концентраций всех металлов, кроме Cr и Cd. Переход ТМ в неподвижное состояние из растворенной фазы завершался примерно через 50 сут, и затем концентрации оставались относительно постоянными до конца эксперимента. Возможные процессы истощения или удерживания металлов: образование нерастворимых осадков (в основном сульфидов или карбонатов) и сорбция отходами и взвешенными твердыми частицами. Концентрации ТМ в фильтрате из СО Германии были ниже, чем из СО Великобритании. В целом низкие концентрации ТМ согласуются с результатами других исследований [15, 18].

Средние концентрации ТМ, полученные ранее для фильтрата из свежих ТКО, составили 1.2, 0.45, 0.19, 0.15 и 0.003 мг/л для Zn, Cu, Ni, Pb и Cd соответственно, что выше, чем для предварительно обработанных отходов. МБО могла либо понизить содержание металла в отходах, либо сделать его менее подвижным [17].

### Анализ массового баланса углерода и азота

Количество углерода в системе в начале и в конце каждого эксперимента определялось на основе определения общего содержания углерода (измеряется непосредственно в массе на 1 кг сухого вещества (СВ)) и содержаний ООУ и НОУ в фильтрате (измеряется в массе на единицу объема фильтрата и умножается на объем фильтрата на 1 кг исходного СВ).

Во время эксперимента углерод выходил из системы отходы–фильтрат в выделившемся био-

Таблица 1. Сводный баланс углерода [17]

Локализация		Определенная форма	СО Великобритании, г/кг СВ	СО Германии, г/кг СВ
Углерод изначально в системе	Углерод в исходных СО	Определенный как ОУ в исходных СО	226.8	198.5
	Углерод в синтетическом фильтрате	$[(\text{Определенный ООУ} + \text{определенный НОУ}) \times \text{общий объем фильтрата в CAR}] / \text{ИМ}^*$	1.0	0.8
Углерод, удаленный из системы	Углерод в метане	$[\text{Общий объем произведенного биогаза} \times \text{объемная доля CH}_4 \times \text{доля общего объема, приписанная углероду}] / \text{ИМ}$	16.2	5.4
	Углерод в диоксиде углерода	$[\text{Общий объем произведенного биогаза} \times \text{объемная доля CO}_2 \times \text{доля общего объема, приписанная углероду}] / \text{ИМ}$	9.5	3.6
Углерод, оставшийся в системе	Углерод в фильтрате	$[(\text{Определенный ООУ} + \text{определенный НОУ}) \times \text{общий объем фильтрата в CAR}] / \text{ИМ}$	2.5	1.6
	Углерод в деградировавших СО	$[\text{Определенный ООУ} \times \text{конечная сухая масса CO в CAR}] / \text{ИМ}$	195.1	182.9
	Углерод, осажденный как карбонат кальция	$[\text{Изменения концентрации кальция в фильтрате} \times \text{общий объем фильтрата в CAR} \times \text{доля общей массы, приписанная углероду}] / \text{ИМ}$	0.6	0.3
	Углерод, осажденный как карбонат магния	$[\text{Изменения концентрации магния в фильтрате} \times \text{общий объем фильтрата в CAR} \times \text{доля общей массы, приписанная углероду}] / \text{ИМ}$	0.04	0.1
Ошибка баланса массы, %			1.7	2.7

\* ИМ – исходная сухая масса СО в CAR.

газе ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ), а карбонаты кальция и магния ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ ) осаждались. Потери углерода в виде метана и диоксида углерода рассчитывались из объема произведенного биогаза и объемных концентраций  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , нормированных на 1 кг исходного СВ. Потеря углерода из-за карбонатных осадков оценивалась по снижению концентраций кальция и магния во время эксперимента, как объяснено в [8].

Расчеты баланса массы углерода приведены в табл. 1. Из углерода, первоначально присутствовавшего в СО Великобритании, всего 11% было удалено с биогазом (около 7% в виде метана и 4% в виде диоксида углерода) и менее 1% было перенесено в фильтрат. Для СО Германии 92% изначально присутствующего углерода осталось в СО, около 5% потеряно с биогазом (3% метана и 2% диоксида углерода) и менее 0.5% с фильтратом.

Небольшие количества неучтенного углерода могли отложиться в виде карбонатов (кальцит, сидерит и т.д.) или биомассы в дренажном слое, или могли быть просто кумулятивным результатом небольших потерь во время опробования и/или ошибок масштабирования выборки.

Для свежих ТКО в [8] показано, что около 70% исходного углерода осталось в остаточных отходах, 26% выделилось в виде биогаза и 1% – в

фильтрат после разложения в течение 919 сут. Конечное содержание углерода в СО после завершения разложения составляло 195.1 и 182.9 г/кг исходного СВ для СО Великобритании и Германии соответственно, что ниже значений сразу после МБО, составляющих 226.8 и 198.5 г/кг СВ соответственно. Их можно сравнить со значениями для свежих ТКО, равными 460.5 г/кг СВ в исходном состоянии и 318.9 г/кг СВ после полного разложения [8]. Это означает, что предварительная обработка ТКО приведет к удалению большего количества углерода, чем оставление его для разложения в относительно неконтролируемой среде полигона, а остаточная нагрузка углерода составит 57–63% от содержания в необработанных ТКО.

Относительно азота система по существу замкнута. Расчеты массового баланса азота для СО Великобритании и Германии суммированы в табл. 2. В первом случае 88% азота осталось в отходах в конце разложения, 6% перешло в фильтрат, при этом 6% не было учтено. Для СО Германии 93% азота осталось в отходах, 2% перешло в фильтрат, и 5% не было учтено. Неучтенный азот, вероятно, был утерян с газом и, возможно, из-за поглощения микробами или осаждения струвита в дренажном слое.

Таблица 2. Сводный баланс азота [17]

Локализация		Определенная форма	СО Великобритании, г/кг СВ	СО Германии, г/кг СВ
Азот изначально в системе	Азот в исходных СО	Определенный ОА в исходных СО	18.1	15.2
	Азот в синтетическом фильтрате	[Определенный ОА × общий объем фильтрата в CAR] / исходная сухая масса СО в CAR	0.2	0.1
Азот, оставшийся в системе	Азот в деградировавших СО	[Определенный ОА × конечная сухая масса СО в CAR] / исходная сухая масса СО в CAR	15.9	14.1
	Азот в фильтрате	[Определенный ОА × общий объем фильтрата в CAR] / исходная сухая масса СО в CAR	1.24	0.5
Ошибка баланса массы, %			6.3	4.9

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СЕКЦИИ ПОЛИГОНА ТКО

Некоторые авторы наблюдали ограниченность лабораторных тестов биоразлагаемых отходов и предположили, что лучший вариант для оценки выщелачивания ЗВ на полигоне – это опробование *in situ*. Однако следует учитывать, что при teste *in situ* необходимо в течение длительного периода времени принимать меры для определения характеристик фильтрата, образующегося при различных метеоусловиях и степенях разложения, поскольку результаты должны быть представительными для всего полигона. Это существенно увеличивает стоимость метода и затрудняет экстраполяцию выводов из одних случаев на другие [13].

### *Устройство и функционирование экспериментальной секции*

Инфильтрация СО в натурных условиях изучалась в [12]. Для этого была построена экспериментальная секция полигона ТКО. Она была расположена в углубленной области на поверхности бывшего полигона Merguelo в Испании и изолирована в соответствии с Council Directive 1999/31/EC [6]. Размещенный материал был полностью отделен от ранее захороненных отходов с помощью двух слоев глины и двух геомембран из полиэтилена высокой плотности, а затем дренажного слоя гравия, за которым следовал геотекстиль. Система операций включала складирование уплотненных СО слоями общей высотой около 4 м с промежуточными 30-сантиметровыми слоями глины. В дополнение к нижнему дренажному слою из 50 см гравия и сборным трубам в каждом слое СО размещалась дендритная дренажная сеть. Фильтрат, собранный со всех слоев на различных этапах работы полигона, направлялся в регулирующие резервуары, а затем на обработку. Площадь экспериментальной секции

составляла  $30 \times 30 \text{ м}^2$ . Секция заполнялась отходами, поступающими непосредственно со стадии рафинирования (после биостабилизации) предприятия МБО, пока не достигла высоты 4 м. Мониторинг секции длился 18 мес (535 сут). Он включал: сбор и анализ данных приборов один раз в неделю; ежемесячное опробование и лабораторные анализы фильтрата, отобранного в точке отбора образцов, стоков и газа, собранного в пробоотборниках внутри секции.

Первая стадия обработки включала отделение повторно используемых материалов и материалов с высокой теплотворной способностью, которые валоризовались на дополнительной установке по утилизации энергии. Затем оставшаяся фракция размером менее 90 мм, отделенная с помощью барабанной дробилки, биологически стабилизировалась на крытом складе, где она механически переворачивалась один раз в неделю в течение 8 нед. Добавление воды или других компонентов не применялось.

После аэробной стабилизации неочищенный компостоподобный материал подвергался процессу дополнительного извлечения горючей фракции ( $>42 \text{ mm}$ ) с помощью барабанной дробилки. Оставшаяся фракция размером  $<42 \text{ mm}$  проходила процесс рафинирования, который заключался в просеивании частиц до 15 мм, отделении частиц тяжелых материалов (керамика, стекло и инертный материал) и удалении легкой фракции (пластмассы). Компостоподобный материал хранился до его использования в качестве почвоулучшителя, тогда как остатки от рафинирования (примерно 40% от общего количества материала, депонированного на полигоне) предназначались для окончательного захоронения на свалке.

В экспериментальную секцию полигона Merguelo были загружены 4966 т таких СО с общей влажностью 30%. Плотность в сухом состоянии составила  $967 \text{ кг}/\text{м}^3$ . В течение 18 мес было зарегистрировано 2108 мм осадков и примерно 422 мм

фильтрата (общий объем 379 м<sup>3</sup>, в среднем 709 л/сут). Учитывая весь вес захороненных отходов, в конце периода мониторинга было получено отношение жидкой и твердой фаз  $L/S = 0.11$  л/кг.

Состав СО в экспериментальной секции показан в табл. 3. Видно, что почти 10% отходов были классифицированы как неидентифицируемые. В эту категорию входят инертные, а также биоразлагаемые материалы.

#### *Состав фильтрата в сравнении с другими исследованиями*

В табл. 4 показаны: диапазоны изменения параметров фильтрата на протяжении всего исследования в экспериментальной секции; результаты, достигнутые для всего фильтрата, собранного на полигоне Meruelo; результаты, полученные на "обычных" молодых (кислотная фаза) и старых (метаногенная фаза) полигонах ТКО, а также на нескольких других полигонах разного возраста [5]; диапазоны значений для СО с различной степенью предварительной обработки компостированием [15].

Определенные работы [12] концентрации металлов (см. табл. 4) выше, чем в других исследованиях. Особенно выделяются достигнутые в экспериментальной секции концентрации ТМ меди (Cu), цинка (Zn) и никеля (Ni). В своей работе по выщелачиванию металлов из СО в лабораторных колонках авторы [14] получили максимальное высвобождение (для  $L/S = 10$  л/кг) 70, 6, 45 и 2.5 мг/кг СВ для Fe, Cu, Zn и Ni соответственно.

Значения, указанные в [12] для перечисленных металлов – 1.52, 0.20, 0.43 и 0.18 мг/кг СВ, – намного ниже значений [14] и значений, полученных для  $L/S = 0.1$  л/кг. Эти различия можно объяснить тем фактом, что отходы, изученные в [14], подвергались более короткой, хотя и более интенсивной обработке (28 сут с принудительной аэрацией, поливом и ежедневным переворачиванием), а также влиянием pH, причем значение pH слабокислое, что увеличивает растворимость металлов по сравнению с исследованием [12].

#### *Эволюция компонентов фильтрата*

После первых 9 мес концентрация многих загрязняющих веществ в секции снизилась до менее одной трети от первоначального значения, демонстрируя, таким образом, эффект вымывания. Снижение более заметно для органических компонентов (рис. 4а, б), что является результатом активного разложения. Измеренные значения ХПК (72000 мг О<sub>2</sub>/л), ООУ (27000 мг/л) и БПК (16000 мг О<sub>2</sub>/л) изначально превышают диапазоны для отходов с предварительной обработкой со степенью компостирования от низкой до средней, с максимальными значениями 5000,

Таблица 3. Состав СО в экспериментальной секции [12]

Компонент	Доля в сухом веществе, %
Жесткая пластмасса	0.8
Гибкая пластмасса	3.3
<b>Бумага и картон *</b>	<b>12.1</b>
Текстиль	1.3
Древесина	4.1
Скорлупа и семена	7.0
<b>Кости</b>	<b>2.0</b>
Металлы	1.5
Стекло	51.5
Камни и керамика	6.6
<b>Неидентифицируемые &gt;4 мм</b>	<b>3.1</b>
<b>Неидентифицируемые &lt;4 мм</b>	<b>6.7</b>
Всего	100

\* Выделены частично биоразлагаемые материалы.

2000 и 200 мг О<sub>2</sub>/л соответственно (см. табл. 4). Эти параметры остаются на высоком уровне и даже увеличиваются в течение первых недель, а затем резко снижаются, когда начинает преобладать метаногенез. Это приводит к снижению концентраций БПК за период мониторинга на два порядка с окончательными значениями 200 мг О<sub>2</sub>/л. Видимо, стабильная фаза еще не была достигнута [12].

Концентрации ООУ совпадают с теми, которые были получены в [14] для низких значений  $L/S$  в тестах СО. В экспериментальный период в [12] высвобожденный ООУ (857 мг/кг СВ) находится в пределах диапазона, обнаруженного другими авторами для аналогичных отношений  $L/S$  на обычном полигоне во время ацидогенной фазы.

Аммонийный азот, несмотря на первоначальное уменьшение (см. рис. 4в), поддерживает концентрации выше значений, полученных другими авторами. Например, в [15] были определены аналогичные концентрации на свалках со свежим органическим веществом, но более низкие значения NH<sub>4</sub>-N (от 50 до 1000 мг/л) установлены в фильтрате из отходов, подвергнутых предварительной слабоинтенсивной аэробной обработке.

Для аммонийного азота в экспериментальной секции [12] наблюдалось несколько меньшее падение, чем для БПК. Это может быть результатом более медленного высвобождения NH<sub>4</sub>-N в сочетании с его устойчивостью в фильтрате, поскольку, в отличие от углеродсодержащего материала, азот не превращается в биогаз. С другой стороны, одним из ожидаемых преимуществ предварительной биологической обработки отходов является

**Таблица 4.** Результаты оценки качества фильтрата в экспериментальной секции в сравнении со значениями, опубликованными в литературе для различных полигонов и для СО разной степени обработки [12]

Параметр	Единица	Экспериментальная секция <sup>a</sup> (17 образцов)	[5]			[15]		
			Полигон Метело <sup>a</sup> (17 образцов)	Кислотная фаза	Метаногенная фаза	Различный возраст	СО высокой степени компостирования <sup>b</sup>	СО от низкой до средней степени компостирования <sup>b</sup>
pH		7.9–9.6 (8.9)	7.4–8.6 (8.0)	4.5–7.5	7.5–9	4.5–9	7.5–8	7.5–8.5
Проводимость	МКСм/см	31.5–67.8 (46.8)	6.6–22.3 (13.7)			2500–35 000	6–10	10–20
Общая ХПК	Мг О <sub>2</sub> /л	10 833–79 478 (29 981)	1037–11 013 (2894)					
ХПК в растворе	Мг О <sub>2</sub> /л	9943–72 912 (25 858)	843–10 771 (2535)	6000–60 000	500–4500	140–152 000	2000–1500	1000–5000
Общая БПК <sub>5</sub>	Мг О <sub>2</sub> /л	850–20 400 (6700)	160–4400 (984)					
БПК <sub>5</sub> в растворе	Мг О <sub>2</sub> /л	200–16 000 (5100)	120–2900 (722)	4000–40 000	20–550	20–57 000	50–30	20–200
ООУ в растворе	Мг/л	2736–27 395 (8560)	263–5151 (970)			30–29 000	500–500	500–2000
NH <sub>4</sub> -N	Мг/л	1378–5600 (3420)	323–1230 (667)			50–2200	30–200	50–1000
Сульфат (как SO <sub>4</sub> )	Мг/л	88–2179 (937)	57–332 (150)	70–1750	10–420	8–7750	500–500	1000–5000
Общие твердые	Мг/л	22 258–138 706 (46 100)	4010–13 770 (7238)			2000–60 000		
Кальций	Мг/л	9–917 (180)	83–287 (147)	10–2500	20–600	10–7200	250–300	100–800
Натрий	Мг/л	3485–7043 (5326)	612–2600 (1407)			70–7700	800–1200	2000–4000
Магний	Мг/л	38–793 (163)	43–131 (69)	50–1150	40–350	30–15 000	60–100	100–400
Железо	Мг/л	7–40 (16)	2–11 (3)			3–5500	2–10	5–20
Хром	Мкг/л	209–1180 (746)	<44–259 (156)			20–1500	50–100	100–500
Кадмий	Мкг/л	4–287 (55)	<1–21 (11)			0.1–400	3–3	5–100
Медь	Мкг/л	747–10 422 (2140)	52–238 (115)			5–10 000	200–200	200–500
Цинк	Мкг/л	1500–18 584 (4083)	104–4794 (615)	100–120 000	30–4000	30–1 000 000	500–200	500–3000
Свинец	Мкг/л	88–1626 (437)	<8–231 (63)			1–5000	20–40	100–400
Никель	Мкг/л	88–3331 (1582)	77–460 (198)			15–13 000	100–100	100–700
Мышьяк	Мкг/л	290–630 (463)	26–110 (61)			10–1000	4–6	10–100
Ртуть	Мкг/л	0.9–5.0 (1.8)	<0.5–0.8 (<0.5)			0.1–160	0.1–0.1	0.1–10

<sup>a</sup> В скобках указано среднее значение, найденное для каждого параметра (по-видимому, медиана).

<sup>b</sup> Первое число соответствует начальному значению, обычно до 2–3 лет. Второе число относится к более поздним измерениям.

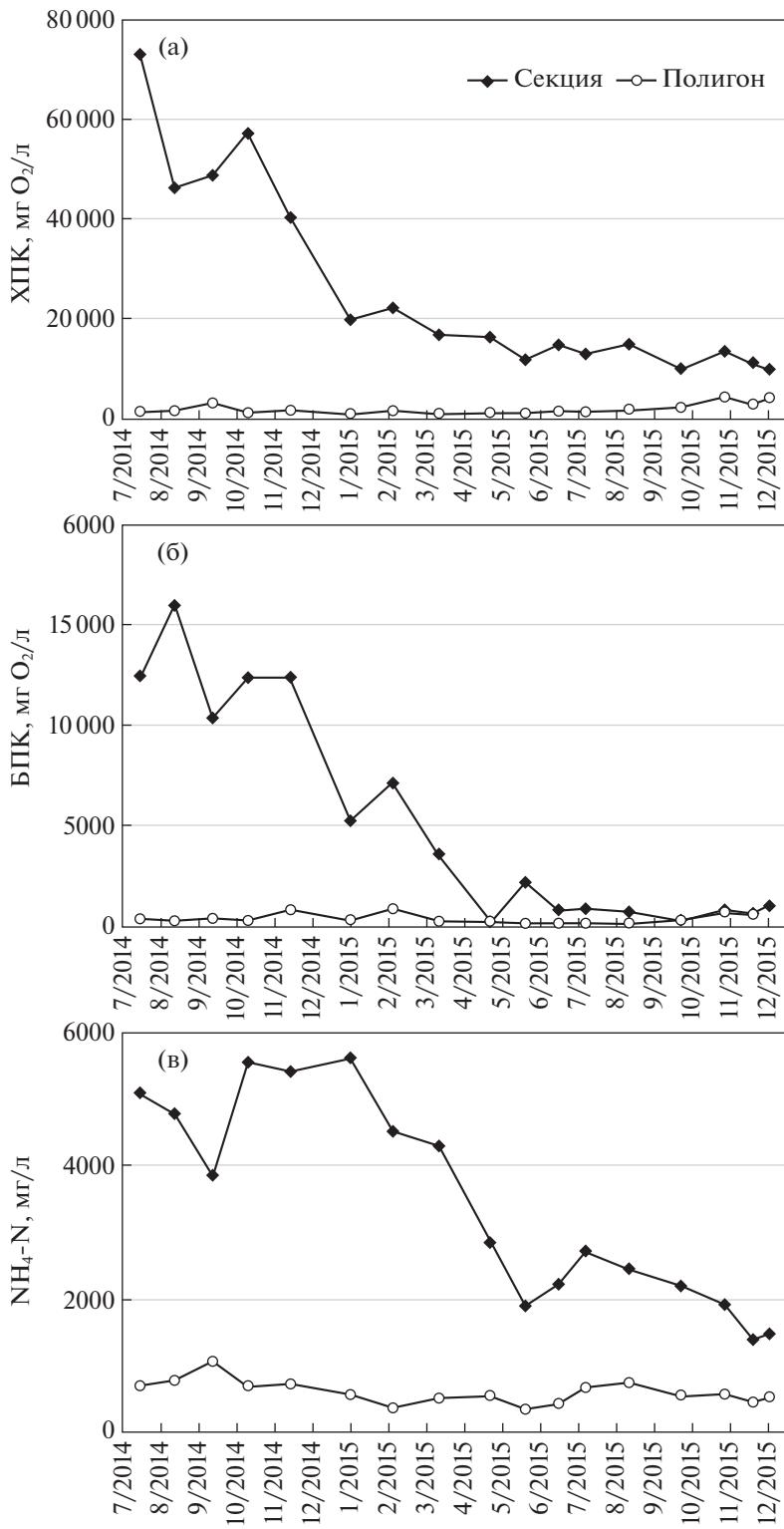


Рис. 4. Эволюция ХПК (а), БПК (б) и NH<sub>4</sub>-N (в) в фильтрате [12].

снижение нагрузки азотного загрязнения на полигонах [16].

Основной причиной высоких концентраций аммония, отмеченных в начале мониторинга секции в [12], может быть аммонификация органи-

ческого азота на предприятии МБО, в результате чего остается доступным большое количество NH<sub>4</sub>-N. Поскольку отходы еще не подвергаются процессу созревания, который способствовал бы их деградации (с образованием нитрат-иона),

аммонийный азот высвобождается с момента их захоронения. Авторы [16] в лабораторном исследовании наблюдали аналогичный эффект, т.е. быстрое высвобождение иона аммония, но они получили концентрации  $\text{NH}_4\text{-N}$  лишь немного выше 1000 мг/л в наименее стабилизованных отходах. Однако, хотя отношение  $L/S = 2 \text{ л}/\text{кг}$  было выше, чем в [12] (0.11 л/кг), количество азота, выделенного в экспериментах [16], – 850 и 390 мг/кг СВ для каждого из предварительно механико-биологически обработанных образцов отходов, близко к полученным в [12] – 420 мг/кг СВ.

Следует отметить, что фильтрат из секции имеет значительно более высокие концентрации ЗВ, чем фильтрат с полигона, на котором она расположена (см. табл. 4). Причина этого двоякая. Во-первых, полигон имеет гораздо большую площадь, подвергаемую дождям, что способствует большему разбавлению фильтрата. Кроме того, полигон старше секции, поскольку он начал работу в 2011 г., и поэтому отходы, которые также включают необработанную фракцию обычных городских ТКО, прошли более длительный процесс стабилизации. Средние концентрации различных неорганических параметров в фильтрате полигона остаются в пределах от 10 до 30% от значений, измеренных в фильтрате секции.

**Исключения:** Са, средняя концентрация которого в фильтре свалки составляет 80% от концентрации в фильтрате секции (147 против 180 мг/л), и Си с концентрацией 5% от концентрации фильтрата из секции (0.12 против 2.14 мг/л). Небольшое различие в концентрациях Са объясняется влиянием рН на его растворимость. Снижение растворимости Са значительно больше в фильтрате секции, так как были определены значения рН выше 9, по сравнению с максимальным значением 8.6 в фильтрате полигона.

С другой стороны, Си – один из металлов, на который больше всего влияют процессы комплексообразования с органическими соединениями. Кроме того, комплексообразование Си резко возрастает с увеличением рН, что приводит к максимальной общей скорости миграции Си при высоких значениях рН [5]. Этим можно объяснить большое различие между концентрациями Си в фильтратах секции и полигона, поскольку значительных различий в отношении содержания Си в твердой фазе не было выявлено.

Для органического вещества (ХПК, БПК) различие между средними значениями в фильтратах из секции и с полигона больше. Как видно на рис. 4а, б, в течение первых месяцев разложения значения ХПК и БПК в секции очень высоки, но они сразу же снижаются до значений, аналогичных этим показателям на всем полигоне. Это свидетельствует о быстрой начальной стабилизации органических отходов.

Таким образом, СО в секции вносят свой вклад в загрязнение фильтрата так же, как и остальная часть полигона, и показывают возможное влияние рН, поскольку он, по-видимому, изменяет состав и концентрацию фильтрата [12].

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ РАЗЛИЧНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ТЕСТОВ И В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СЕКЦИИ ПОЛИГОНА

Результаты, полученные в описанной выше экспериментальной секции полигона [12], были сопоставлены с данными трех лабораторных тестов для тех же СО: один статический тест выщелачивания и два типа тестов с колонкой [13].

#### *Использованные лабораторные тесты*

**Статические тесты выщелачивания** проводились на образцах отходов, взятых с указанного выше предприятия МБО и подготовленных с включением только биоразлагаемых материалов (бумаги и картона, текстиля, древесины, костей, скорлупы и семян, а также смешанного биоразлагаемого материала), в той же пропорции, в которой они присутствуют в исследуемых отходах (остатки от процесса рафинирования компосто-подобного материала). Размер частиц приблизительно 100 г образца был уменьшен до менее 4 мм и смешан с 1000 мл деионизированной воды в герметичном пластиковом контейнере ( $L/S = 10 \text{ л}/\text{кг}$ ). После разделения твердой и жидкой фаз были определены различные параметры фильтрата.

**В инфильтрационных тестах** использовались колонки двух размеров: малые (A, B, C, D) – с диаметром 80 мм и высотой 200 мм, и средняя – с диаметром 200 мм и высотой 800 мм. Все они были протестираны в соответствии со стандартом CEN/TS 14405 [4] для инфильтрационных тестов с восходящим потоком в режиме насыщения. В соответствии с требованиями стандарта были подготовлены образцы двух типов. В первом случае отходы просеивались с помощью сита с размером шага 8 мм, и просеянные (“мелочь”) переносились в колонки А и В. Во втором случае материал размером  $< 8 \text{ мм}$  был смешан с фракцией более 8 мм, материал которой измельчали ножницами, чтобы уменьшить размер фрагментов до менее 8 мм. Этот смешанный материал был изучен в колонках С и D. Средняя колонка заполнялась отходами напрямую без специальной подготовки, весь материал имел размер менее 30 мм.

После заполнения колонки насыщались дистиллированной водой и оставлялись в покое на 3 сут, чтобы установить условия равновесия по всей их высоте. Затем насос снова запускался так,

Таблица 5. Высвобождение ЗВ в колонках при отношении  $L/S \approx 10$  л/кг [13]

Параметр	Малые колонки А–В	Малые колонки С–Д	Средняя колонка	Статический тест выщелачивания
$L/S$ , л/кг	9.97	10.22	8.45	10
pH	6.16–6.89	6.27–7.45	6.34 – 6.90	6.90
ЭП, мСм/см	0.41–18.96	0.42–16.92	1.41–18.12	—
ООУ, мг/г СВ	$36.15 \pm 0.38$	$21.00 \pm 0.55$	8.72	27.2
OA, мг/г СВ	$3.65 \pm 0.24$	$2.50 \pm 0.12$	1.12	2.52
Ca, мг/кг СВ	—	—	2697	2462
Cd, мг/кг СВ	$0.08 \pm 0.003$	—	0.09	0.06
Cr, мг/кг СВ	$0.55 \pm 0.025$	—	0.24	<0.26
Cu, мг/кг СВ	$10.83 \pm 1.68$	$5.52 \pm 0.27$	0.39	2.01
Fe, мг/кг СВ	$44.38 \pm 6.90$	$37.39 \pm 4.18$	47.37	—
K, мг/кг СВ	—	$3868 \pm 61$	934	—
Mg, мг/кг СВ	$1161 \pm 299$	$563 \pm 26$	239	—
Na, мг/кг СВ	$4681 \pm 163$	$2652 \pm 291$	1066	1805
Ni, мг/кг СВ	$4.44 \pm 0.02$	$3.67 \pm 0.35$	0.87	1.03
Zn, мг/кг СВ	$25.48 \pm 0.46$	$13.27 \pm 0.08$	1.95	3.00

чтобы скорость потока вдоль колонки в каждом случае была эквивалентна примерно 15 см/сут, как требует стандарт. Продолжительность опробования была рассчитана для получения отношений  $L/S = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 3, 5$  и  $10$  л/кг.

Параметры фильтрата, измеренные и сравниваемые в этом исследовании, включали pH, ЭП, OA, ООУ и различные металлы: Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, K, Ni, Zn.

Чтобы рассчитать по измеренным концентрациям высвобождение ЗВ (нагрузку ЗВ, выделившегося на единицу массы СО), использовалась формула:

$$M = \frac{C(v_1 - v_2)}{M_{\text{СВ}}},$$

где  $M$  – масса выделившегося ЗВ (мг/кг СВ),  $C$  – измеренная концентрация ЗВ (мг/л),  $M_{\text{СВ}}$  – масса отходов (кг СВ),  $v_1$  и  $v_2$  – совокупные объемы (л) фильтрата (до и после опробования).

#### Эволюция поведения ЗВ в инфильтрационных тестах

Эволюция некоторых ЗВ в инфильтрационных тестах показывает, что начальная концентрация элементов (Ca, Cr, Cu, Na, Ni и Zn) значительно различается в каждом типе теста и обычно она выше в малых колонках, чем в средней. Подобное имеет место с ООУ: для средней колонки концентрация в начале теста составляет около 7500 мг/л, для малых колонок – от 12 000 до 14 000 мг/л. Однако Fe и Cd представляют более высокую начальную концентрацию в средней ко-

лонке, а OA имеет сходные начальные концентрации в трех типах тестов. В большинстве случаев наблюдается снижение более чем на 75% от начальной концентрации для  $L/S = 5$  л/кг и более чем на 95% для  $L/S = 10$  л/кг.

Поначалу более медленное высвобождение ЗВ для колонок с мелкими частицами (A и B) приводит в конце эксперимента к большему вымыванию ЗВ по сравнению с остальными колонками для аналогичных отношений  $L/S$ . В колонках A и B высвобождается в среднем почти вдвое больше ООУ, чем в C и D. То же самое наблюдается и для OA: в колонках A и B высвобождается 3.62 мг/г, тогда как в C и D – 2.50 мг/г.

Таблица 5 показывает, что для  $L/S$ , близкого к 10 л/кг, высвобождение ООУ и OA в средней колонке составляло 40 и 45% от таковых в малых колонках соответственно. Более того, количество металлов, выделяемых в колонках C и D больше, чем в средней колонке, за исключением Fe. Это отчасти может быть связано с присутствием большего количества предпочтительных путей для потока воды в большей колонке, что способствует появлению участков отходов, изолированных от вымывания, которые не выносят ЗВ в фильтрат. Большее высвобождение ЗВ в тестах соответствует более высоким начальным концентрациям. В общем, переход ЗВ в подвижное состояние более выражен в первый период экспериментов, когда преобладают процессы растворения и промывания поверхности, что со временем приводит к истощению растворимых или обменных компонентов. Меньший размер отходов, более доступная площадь поверхности на единицу массы и, следо-

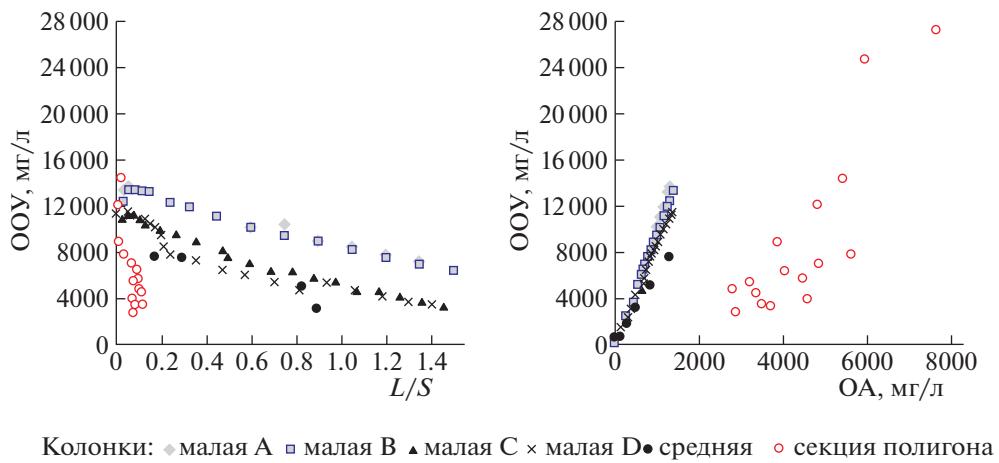


Рис. 5. Эволюция концентрации ООУ и корреляция ООУ и ОА в секции и в колонках [13].

вательно, площадь, которая может быть промыта, облегчают перенос ЗВ из твердой матрицы в жидкую фазу. Таким образом, размер частиц отходов определяет доступную контактную поверхность, которая вызывает более высокую начальную высвобождаемую концентрацию на первом этапе экспериментов, и это обуславливает высвобождаемую концентрацию для остальной части эксперимента. Результаты исследования [13] подтверждают, что размер частиц отходов определяет высвобождение ЗВ, как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе.

#### *Статический тест выщелачивания и инфильтрационный тест*

В табл. 5 сравниваются результаты статических тестов выщелачивания и инфильтрационных тестов в колонках для отношения  $L/S$ , близкого к 10 л/кг. Количество ООУ, выделившегося в статическом teste, на 22% больше, чем в инфильтрационном teste в колонках С и D и на 68% больше, чем в средней колонке. Количество ОА примерно такое же, как в С и D, и на 56% больше, чем в средней колонке. Однако количество неорганических ЗВ, высвобождаемых в статическом teste выщелачивания, обычно ниже, чем в малых колонках, но выше, чем в средней, за исключением Ca и Cd. Эти результаты показывают, что для рассматриваемых отходов между двумя типами тестов нет прямой связи.

Различия в выделившейся органической нагрузке можно объяснить размером частиц, который в статическом teste составляет 4 мм, т.е. меньше, чем во всех тестах с колонками. Однако высвобождение неорганических компонентов обычно больше в колонках, чем в статическом teste. Это может быть связано с обновлением воды и большей продолжительностью экспериментов в колонках [14]. В статическом teste вода, контак-

тирующая с материалом, вскоре достигает равновесных условий, в которых некоторые параметры, влияющие на выщелачиваемость, остаются практически стабильными. Это предотвращает образование градиентов некоторых параметров, таких как pH или ОВП, которые могут изменять растворимость многих неорганических соединений. Напротив, этим градиентам благоприятствует обновление воды в колонках, и такие эффекты будут больше из-за увеличенного времени контакта между элюатом и отходами [13].

#### *Лабораторные тесты и натурный эксперимент*

Отношение  $L/S$ , достигнутое в экспериментальной секции [12] после 18-месячного эксперимента, составило 0,11 л/кг. Это значение соответствует лишь первым точкам измерений в инфильтрационных тестах, но позволяет идентифицировать некоторые конкретные обстоятельства, которые происходят в натуральных условиях.

На рис. 5 показано изменение концентрации ООУ в экспериментальной секции по сравнению с динамикой, наблюдаемой в инфильтрационных тестах. Первоначальные концентрации, зарегистрированные в секции, выше, чем в лаборатории, что объясняется условиями насыщения колонок и тем фактом, что отходы попадают в натуральные условия при высокой температуре ( $44^{\circ}\text{C}$ ) и без прохождения протокола для хранения образцов, который соблюдается в лаборатории. Быстро высвобождаются простейшие органические соединения, которые появляются в первых опробованиях. Несмотря на это, видно резкое снижение концентрации по сравнению с колонками, чему благоприятствует биологическая активность на полигоне. Микробиальное разложение, которому способствовали высокие температуры, легко достигло метаногенной фазы в первый месяц. Газ, образующийся в секции, по-

**Таблица 6.** Высвобождение ЗВ в экспериментальной секции в конце натурного эксперимента, а также в средней и малых колонках при отношении  $L/S$ , аналогичном таковому в секции и статическом teste выщелачивания [13]

Параметр	Экспериментальная секция	Средняя колонка	Малые колонки С и D	Статический тест выщелачивания
$L/S$ , л/кг	0.11	0.16	0.13	10
pH	9.6–7.9 (8.9)	6.9	6.3	6.9
ЭП, мСм/см	61.8–31.5 (46.8)	17.0		
ООУ, мг/г СВ	857	618	1234	35 320
OA, мг/г СВ	496	108	147	2520
$\text{NH}_4\text{-N}$ , мг/кг СВ	418			90
Ca, мг/кг СВ	13	84		2462
Cd, мг/кг СВ	0.005	0.005		0.056
Cr, мг/кг СВ	0.091	0.007	0.035	<0.258
Cu, мг/кг СВ	0.203	0.083	0.442	2.193
Fe, мг/кг СВ	1.5	2.2	1.3	
Mg, мг/кг СВ	15	22	39	
Na, мг/кг СВ	522	114	236	1805
Ni, мг/кг СВ	0.177	0.088	0.174	1.204
Zn, мг/кг СВ	0.427	0.214	0.681	3.048

сле первых трех недель поддерживал концентрацию метана более 50%. В этих условиях часть органического вещества, растворенного в жидкости, разлагается до газа и поэтому исчезает из фильтрата. Напротив, инфильтрационные тесты проводились в значительно более короткие сроки (максимум 30 сут по сравнению с 18 мес) и при более низкой температуре (примерно 20°C), что снижает значимость биологической активности в процессе разложения по сравнению с непрерывным прохождением воды.

В табл. 6 для некоторых ЗВ показана общая нагрузка, выделяемая в секции при конечном отношении  $L/S = 0.11$  л/кг, по сравнению с результатами лабораторных инфильтрационных тестов для аналогичного отношения  $L/S$ , а также в статическом teste выщелачивания ( $L/S = 10$  л/кг).

Один из важных моментов, который следует выделить, – различие в значениях pH: в секции он является щелочным и со временем увеличивается [12], а в колонках он ниже 7. Отсутствие активности микроорганизмов в лаборатории предотвращает биологические процессы, посредством которых pH в секции мог бы повышаться.

Количество неорганических ЗВ, вымытых при аналогичном отношении  $L/S$ , в секции выше, чем в колонках, за исключением Ca, Cd, Fe и Mg в средней колонке и Cu и Zn в малых колонках. Величина различия между тестами значительно варьирует для каждого ЗВ и в некоторых случаях сильно зависит от pH: высокий pH фильтрата в секции способствует осаждению и адсорбции некоторых катионов (Ca, Fe или Mg), как показано

в [9]. С другой стороны, Na, растворимость которого больше зависит от его доступности, чем от pH, быстрее выщелачивается в секции, достигая более высоких нагрузок при том же отношении  $L/S$  [13].

Значение pH обычно является щелочным, как на полигонах для необработанных отходов в метаногенной фазе [5], так и на полигонах CO с разной степенью разложения [15]. Но pH редко превышает 9, как это было в экспериментальной секции, вероятно, из-за щелочности некоторых строительных материалов, особенно из известкового гравия, используемого для сети сбора фильтрата. Со временем, когда эти материалы будут промыты, pH, вероятно, снизится, и в результате увеличится растворимость и доступность катионов, которые ранее выпали в осадок [13].

В табл. 6 видно, что 20% азота в статическом teste выщелачивания уже было выделено в секции, и это почти на 70% больше, чем в колонках при аналогичном  $L/S$ . Это высокое высвобождение в основном соответствует  $\text{NH}_4\text{-N}$ , поскольку в секции выделилось больше  $\text{NH}_4\text{-N}$ , чем в teste выщелачивания (418 мг/кг против 290 мг/кг). Часть высвободившегося  $\text{NH}_4\text{-N}$  образовалась во время предварительной биологической обработки на предприятии МБО, тогда как остальная часть – в секции в результате высоких температур, которые привели к снижению нитрификации и выделению азота в форме аммония. Кроме того, концентрация  $\text{NH}_4\text{-N}$  может снижаться, главным образом, за счет его выделения в фильтрат и, во вторую очередь, за счет испарения ам-

миака, а также, возможно, за счет процесса анаэробного окисления аммония нитритом – анаммокс. Это приводит к тому, что для тех же значений ООУ высвобожденного ОА больше в секции по сравнению с колонками (см. рис. 5). Как следствие, линейная корреляция двух ЗВ в секции теряется.

#### *Выводы относительно тестов, характеризующих отходы*

Стандарт CEN/TS 14405 [4], использовавшийся в тестах с колонками, был включен в европейское законодательство по обращению с отходами для оценки соответствия остаточных материалов значениям пределов выщелачивания, связанных с использованием этих материалов в качестве вторичного сырья или с их размещением на полигонах. Однако с помощью этих тестов невозможно учесть взаимодействие с другими материалами и происходящее на полигоне биоразложение, или различные условия pH и температуры, которые влияют на вымывание ЗВ. Результаты [13] указывают на необходимость при установлении критериев учитывать биоразлагаемость отходов, т.е. проводить различие между отходами со значительным присутствием биоразлагаемых органических веществ и в основном небиоразлагаемыми отходами, как уже отмечали другие эксперты [3].

Графики, полученные для ЗВ в колонках (см. рис. 5), соответствуют модели адвекции-дисперсии, но не коррелируют с графиками для экспериментальной секции [12], которая никогда не бывает насыщенной и подвергается инфильтрации только атмосферными осадками. Таким образом, хотя эта модель иногда может быть полезной для прогнозирования выделения ЗВ, в целом она не отражает их высвобождение и требует модификации. В отходах со значительным присутствием разлагаемых органических веществ модель должна включать член, учитывающий биоразложение. Более того, биодеградация в СО становится значительной с момента их захоронения из-за сокращения неметаногенной стадии. Комбинация микробной активности, высокой температуры и различных уровней pH может повлиять на выделение и перенос компонентов в фильтрат на полигоне.

Корректировка значений pH в лабораторных тестах может помочь проанализировать выделение неорганических загрязнителей в стабилизированные отходы. В таких случаях также следует тщательно учитывать взаимодействие с органическими веществами [13].

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящее время в Европе пытаются избегать прямого захоронения биоразлагаемых твердых коммунальных отходов (ТКО), чтобы умень-

шить их воздействие на окружающую среду. Такие воздействия, в частности, связаны с образованием сильно загрязненных фильтратов при окончательном захоронении этих отходов. Механико-биологическая обработка отходов (МБО) перед захоронением или использованием позволяет значительно снизить агрессивность фильтрата. При этом определение состава фильтрата является ключевым вопросом для оценки его долгосрочного воздействия на окружающую среду.

Для оценки выщелачивания отходов удобно использовать лабораторные эксперименты с объединением различных процедур тестирования (например, статические эксперименты или инфильтрационные тесты в колонках с восходящим потоком). Однако реакторы-имитаторы полигонов или экспериментальные секции на реальных полигонах позволяют лучше прогнозировать качество фильтрата в долгосрочной перспективе.

В экспериментах с крупномасштабными анаэробными реакторами изучалось возможное долгосрочное поведение стабилизованных отходов (СО) на полигонах ТКО путем моделирования анаэробных условий и сравнения с аналогичным экспериментом со свежими отходами из того же источника. Для СО наблюдалась очень короткая ацидогенная стадия (менее недели) по сравнению с 40 сут для свежих ТКО. Низкие конечные концентрации летучих жирных кислот в фильтрате СО указывали на то, что большая часть доступного органического вещества (ОВ) была преобразована в биогаз, и была достигнута биологическая стабилизация. Значения общего (ООУ) и растворенного органического углерода были очень близкими, т.е. большая его часть была растворена в фильтрате.

В реакторе наблюдалось более низкое содержание ОВ в фильтратах СО по сравнению со свежими ТКО. Данные по свежим ТКО подтверждают эффективность МБО в снижении концентрации ООУ в фильтрате, как на начальном этапе, так и после стабилизации. Поэтому *предварительная обработка может быть полезной для снижения не только первоначального, но и долгосрочного потенциала загрязнения на полигоне*.

Концентрации  $\text{NH}_4\text{-N}$  в реакторе вначале увеличивались со временем (в отличие от снижения ООУ). Этот резкий рост можно объяснить прямым вымыванием аммония из отходов и микробиальным разложением азотистых ОВ, включая белки и аминокислоты. В дальнейшем  $\text{NH}_4\text{-N}$  оставался постоянным в течение определенного периода, а затем концентрация очень медленно уменьшалась до стабильных значений. Возможные объяснения снижения аммония: сорбция, анаэробное окисление аммония (анаммокс) и преобразование в газообразный азот, микробное поглощение для роста, осаждение азота в виде струвита. Сравнение нагрузки фильтрата по  $\text{NH}_4\text{-N}$

с данными по свежим ТКО показало, что концентрации для них были не только значительно выше, но также наблюдалось заметное увеличение с течением времени в отличие от постепенного снижения, наблюдавшегося в СО. Таким образом, преимущества предварительной обработки отходов в снижении нагрузки фильтрата аммонийным азотом очевидны.

После начала метаногенеза в реакторе с СО произошло значительное снижение концентраций всех металлов, кроме хрома и кадмия, – из-за образования сильно восстановительной среды. Переход тяжелых металлов (ТМ) в нерастворимое состояние завершался примерно через 50 сут, и затем их концентрации оставались относительно постоянными до конца эксперимента. Возможные процессы истощения или удерживания металлов – это образование осадков (в основном сульфидов или карбонатов) и сорбция отходами и взвешенными частицами. Средние концентрации металлов в фильтрате из свежих ТКО были выше, чем для СО. Предварительная обработка ТКО могла понизить содержание ТМ в отходах либо сделать их менее подвижными.

Балансы массы углерода и азота показали, что их значительная часть осталась в отходах и не была высвобождена. Количество углерода, оставшегося в СО после полного разложения, составляло 57–63% от количества для необработанных ТКО. Предварительная обработка ТКО приводит к удалению большего количества углерода, чем оставленное его для разложения в относительно неконтролируемой среде полигона.

Наиболее близки к реальным условиям захоронения отходов данные по экспериментальным секциям полигонов. Секция, построенная в Испании, была заполнена СО и наблюдалась в течение 18 мес. Результаты сравнивались с данными по полигону в целом, а также по другим полигонам различного возраста и с данными о СО различной степени компостирования. Было также проведено сравнение выщелачивания СО из экспериментальной секции с данными трех лабораторных тестов при близких отношениях  $L/S$  около 10 л/кг: один статический тест и два типа инфильтрационных тестов с колонками разного размера и с разной степенью измельчения СО. Показано, что размер частиц отходов определяет выделение ЗВ, как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе.

Первоначальные концентрации ООУ, зарегистрированные в секции, выше, чем в лаборатории: это объясняется условиями насыщения колонок и тем фактом, что отходы попадали в натурные условия полигона при высокой температуре (44°C) и без прохождения протокола для хранения образцов, который соблюдается в лаборатории. Быстро выделялись простейшие органические соединения, которые появлялись в пер-

вых опробованиях фильтрата. Несмотря на это, концентрации резко снижались по сравнению с колонками, чему благоприятствовала биологическая активность на полигоне. Микробиальное разложение легко достигло метаногенной фазы за первый месяц. Лабораторные тесты проводились в значительно более короткие сроки (максимум 30 сут по сравнению с 18 мес) и при более низкой температуре (~20°C), что снижает значимость биологической активности в процессе разложения по сравнению с непрерывным прохождением воды.

При сравнении результатов тестов в колонках с данными по экспериментальной секции при близких отношениях  $L/S = 0.11$  л кг<sup>-1</sup> важно различие в pH. Отсутствие активности микроорганизмов в лаборатории предотвращает биологические процессы, посредством которых повышается pH в секции. Количество неорганических ЗВ, высвобожденных при аналогичном отношении  $L/S$ , обычно выше в секции, чем в колонках. Величина различия между тестами значительно варьирует для каждого ЗВ и в некоторых случаях сильно зависит от pH: высокий pH фильтрата в секции способствует осаждению и адсорбции некоторых катионов. Другие ЗВ, например, Na, растворимость которого больше зависит от его доступности, чем от pH, быстрее выщелачивались в секции.

Отмечено, что в статическом teste выщелачивания 20% азота уже было выделено в секции, что почти на 70% больше, чем в колонках при аналогичном  $L/S$ . Это высокое выделение в основном соответствовало NH<sub>4</sub>-N. Часть этого аммония образовалась во время предварительной биообработки на предприятии МБО, а остальная часть – в секции при высоких температурах, приводящих к снижению нитрификации и выделению азота в форме аммония. Концентрация NH<sub>4</sub>-N может также снижаться за счет его выделения в фильтрат, испарения аммиака и, возможно, анаэробного окисления аммония нитритом (анаммокс). Поэтому для тех же значений ООУ высвобожденный ОА был больше в секции, чем в колонках.

Таким образом, с помощью стандартных тестов с колонками невозможно учесть взаимодействие с другими материалами и биоразложение, которое происходит на полигоне, или различные условия pH и температуры. Результаты, полученные для органических ЗВ в колонках, соответствуют модели адvection-дисперсии, но не коррелируют с результатами для экспериментальной секции, которая никогда не бывает насыщенной и подвергается выщелачиванию только атмосферных осадками. Таким образом, линейная модель высвобождения ЗВ требует модификации. В отходах со значительным присутствием разлагаемых органических веществ, модель должна включать член, учитывающий биоразложение отходов.

Биодеградация в стабилизированных отходах становится значительной сразу с момента их захоронения из-за сокращения неметаногенной фазы. Комбинация микробной активности, высокой температуры и различных уровней рН может влиять на выделение и перенос компонентов в фильтрат на полигоне. Поэтому *тесты в колонках со стабилизированными отходами должны проводиться, по крайней мере, со щелочным рН и близким к реальным значениям размером частиц*. Это позволяет достичь результатов, максимально приближенных к полученным на реальном полигоне, с использованием простой линейной модели.

Таким образом, МБО может быть полезной для снижения не только первоначального, но и долгосрочного потенциала загрязнения отходов на полигоне. *Необходимо на каждом предприятии МБО отрегулировать технологию, как механической, так и биологической обработки поступающих отходов для достижения приемлемого для захоронения качества СО, используя лабораторные эксперименты по выщелачиванию*. Тогда полигоны, принимающие СО, будут представлять опасность для подземных вод аналогичную обычным метаногенным полигонам ТКО, и, следовательно, вероятно, потребуется аналогичный период времени, прежде чем отпадет необходимость активного управления полигоном и обработки фильтрата. Прогнозирование продолжительности этого периода на конкретном полигоне требует детальных исследований.

Автор благодарит к.х.н. В.С. Путилину за внимание к работе и полезные замечания.

*Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания ИГЭ РАН по теме НИР № г.р. 122022400104-2 “Техногенез и природа: геоэкологические проблемы” и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00574.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юганова Т.И. Продукты механико-биологической обработки твердых коммунальных отходов: состав, сравнение биоактивности с захороненными ТКО, тяжелые металлы // Геоэкология. 2022. № 3. С. 69–81.
2. Юганова Т.И. Выщелачивание загрязняющих веществ из продуктов механико-биологической обработки твердых коммунальных отходов: состав фильтрата, допустимость захоронения на полигонах ТКО // Геоэкология. 2022. № 6. С. 57–75.
3. Assessing Legal Compliance with and Implementation of the Waste Acceptance Criteria and Procedures by the EU-15, Final Report / European Commission, Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen. Brussels, 2009. 65 pp. URL: [https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/landfill/report\\_wac15.pdf](https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/landfill/report_wac15.pdf) (дата обращения 31.03.2022).
4. CEN/TS 14405:2004. Characterization of Waste – Leaching Behaviour Tests – Up-Flow Percolation Test (Under Specified Conditions) / European Committee for Standardization (CEN). 2004. URL: <https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj2jpn30On-wAhXNHxCKHeaQBxOQFjAEegQ-IBxD&url=https%3A%2F%2Ffilnas.services-publics.lu%2Fecnor%2FdownloadPreview.action%3FdocumentReference%3D15533&usg=AOvVaw1yzV6HR-wKbSatpL6nao6b5> (дата обращения 31.03.2022).
5. Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Batin A., Albrechtsen H.-J., Heron G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes // Applied Geochemistry. 2001. V. 16. № 7-8. P. 659–718.
6. Council directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. 1999. 19 p. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:1999:182:FULL&form=EN> (дата обращения 31.03.2022).
7. Ivanova L.K., Richards D.J., Smallman D.J. The long term settlement of landfill waste // Waste & Resource Management. 2008. V. 161. № 3. P. 121–133.
8. Ivanova L.K., Richards D.J., Smallman D.J. Assessment of the anaerobic biodegradation potential of MSW // Waste & Resource Management. 2008. V. 161. № 4. P. 167–180.
9. Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review // Critical Reviews in Environmental Science & Technology. 2002. V. 32. № 4. P. 297–336.
10. Kylefors K., Andreas L., Lagerkvist A. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes // Waste Management. 2003. V. 23. № 1. P. 45–59.
11. Lombardi F., Costa G., Sirini P. Analysis of the role of the sanitary landfill in waste management strategies based upon a review of lab leaching tests and new tools to evaluate leachate production // Revista Ambiente & Água. 2017. V. 12. № 4. 13 p.
12. López A., García M., Esteban-García A.L., Cuartas M., Molleda A., Lobo A. Emissions from mechanically biologically treated waste landfills at field scale // International Journal of Environmental Science & Technology. 2018. V. 15. № 6. P. 1285–1300.
13. Molleda A., López A., Cuartas M., Lobo A. Release of pollutants in MBT landfills: Laboratory versus field // Chemosphere. 2020. V. 249. Article 126145.
14. Pantini S., Verginelli I., Lombardi F. Analysis and modeling of metals release from MBT wastes through batch and up-flow column tests // Waste Management. 2015. V. 38. P. 22–32.
15. Robinson H.D., Knox K., Bone B.D., Picken A. Leachate quality from landfilled MBT waste // Waste Management. 2005. V. 25. № 4. P. 383–391.
16. Siddiqui A.A., Richards D.J., Powrie W. Investigations into the landfill behaviour of pretreated wastes // Waste Management. 2012. V. 32. № 7. P. 1420–1426.
17. Siddiqui A.A., Richards D.J., Powrie W. Biodegradation and flushing of MBT wastes // Waste Management. 2013. V. 33. № 11. P. 2257–2266.
18. van Praagh M., Heerenklage J., Smidt E., Modin H., Stegmann R., Persson K.M. Potential emissions from two mechanically-biologically pretreated (MBT) wastes // Waste Management. 2009. V. 29. № 2. P. 859–868.

# LEACHING OF CONTAMINANTS FROM BURIED PRODUCTS OF MECHANICAL-BIOLOGICAL WASTE TREATMENT IN LARGE-SCALE EXPERIMENTS

T. I. Yukanova<sup>a, #</sup><sup>a</sup> Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences  
Ulanskii per., 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia<sup>#</sup>E-mail: tigryu@gmail.com

Large-scale experiments on the leaching of pollutants from the products of mechanical and biological treatment of municipal solid waste (MSW) simulating the disposal at a real landfill are considered. These are studies in large reactors and in the experimental section of the MSW landfill, where stabilized waste is placed. The results of these experiments are described and compared with those obtained in the course of various laboratory tests. Recommendations are given for improving laboratory tests and predictive models.

**Keywords:** *municipal solid waste, mechanical-biological treatment, stabilized waste, leaching, organic matter, heavy metals, large-scale experiments*

## REFERENCES

1. Yukanova, T.I. *Produkty mekhaniko-biologicheskoi obrabotki tverdykh kommunal'nykh otkhodov: sostav, sravnenie bioaktivnosti s zakhoronennymi TKO, tyazheleye metally* [Products of mechanical-biological treatment of municipal solid waste: composition, comparison of bioactivity with buried MSW, heavy metals]. *Geoekologiya*, 2022, no. 3, pp. 69–81. (in Russian)
2. Yukanova, T.I. *Vyshchelachivanie zagryaznyayushchikh veshchestv iz produktov mekhaniko-biologicheskoi obrabotki tverdykh kommunal'nykh otkhodov: sostav fil'trata, dopustimost' zakhoroneniya na poligonakh TKO* [Leaching of pollutants from the products of mechanical-biological treatment of municipal solid waste: composition of the leachate, admissibility of disposal at MSW landfills]. *Geoekologiya*, 2022, no. 6, pp. 57–75. (in Russian)
3. Assessing legal compliance with and implementation of the waste acceptance criteria and procedures by the EU–15, Final Report. European Commission, Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen. Brussels, 2009. 65 pp. Available at: [https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/landfill/report\\_wac15.pdf](https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/landfill/report_wac15.pdf) (accessed 31.03.2022).
4. CEN/TS 14405: 2004. Characterization of waste – leaching behaviour tests – up-flow percolation test (under specified conditions). European Committee for Standardization (CEN), 2004. Available at: <https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj2jpn30On-wAhXNHxCKHeaQBXoQFjAEegQ-IBxD&url=https%3A%2F%2Filnas.services-publics.lu%2Fecnor%2FdownloadPreview.action%3FdocumentReference%3D15533&usg=AOvVaw1yzV6HR-wKbSatpL6nao6b5> (accessed 31.03.2022).
5. Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Batin, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, no. 7–8, pp. 659–718.
6. Council Decision of 19 December 2002 on establishing criteria procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. European Council, 2002, 23 pp. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003D0033&from=GA> (accessed 31.03.2022).
7. Ivanova, L.K., Richards, D.J., Smallman, D.J. The long-term settlement of landfill waste. *Waste & Resource Management*, 2008, vol. 161, no. 3, pp. 121–133.
8. Ivanova, L.K., Richards, D.J., Smallman, D.J. Assessment of the anaerobic biodegradation potential of MSW. *Waste & Resource Management*, vol. 161, no. 4, pp. 167–180.
9. Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2002, vol. 32, no. 4, pp. 297–336.
10. Kylefors, K., Andreas, L., Lagerkvist, A. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. *Waste Management*, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 45–59.
11. Lombardi, F., Costa, G., Sirini, P. Analysis of the role of the sanitary landfill in waste management strategies based upon a review of lab leaching tests and new tools to evaluate leachate production. *Revista Ambiente & Água*, 2017, vol. 12, no. 4, 13 p.
12. López, A., García, M., Esteban-García, A.L., Cuartas, M., Molleda, A., Lobo, A. Emissions from mechanically biologically treated waste landfills at field scale. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2018, vol. 15, no. 6, pp. 1285–1300.
13. Molleda, A., López, A., Cuartas, M., Lobo, A. Release of pollutants in MBT landfills: Laboratory versus field. *Chemosphere*, 2020, vol. 249, Article 126145.
14. Pantini, S., Verginelli, I., Lombardi, F. Analysis and modeling of metals release from MBT wastes through batch and up-flow column tests. *Waste Management*, 2015, vol. 38, pp. 22–32.
15. Robinson, H.D., Knox, K., Bone, B.D., Picken, A. Leachate quality from landfilled MBT waste. *Waste Management*, 2005, vol. 25, no. 4, pp. 383–391.
16. Siddiqui A.A., Richards D.J., Powrie W. Investigations into the landfill behaviour of pretreated wastes. *Waste Management*, 2012, vol. 32, no. 7, pp. 1420–1426.
17. Siddiqui, A.A., Richards, D.J., Powrie, W. Biodegradation and flushing of MBT wastes. *Waste Management*, 2013, vol. 33, no. 11, pp. 2257–2266.
18. van Praagh, M., Heerenklage, J., Smidt, E., Modin, H., Stegmann, R., Persson, K.M. Potential emissions from two mechanically-biologically pretreated (MBT) wastes. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no. 2, pp. 859–868.