

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

DOI: 10.15593/2409-5125/2016.03.07

УДК 504.064.47

Ю.В. Завизион

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОЛИГОНОВ ЗАХОРОНЕНИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА ЭТАПАХ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА – ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЙ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Представлены результаты исследования состояния объектов захоронения твердых коммунальных отходов (ТКО), находящихся на разных этапах жизненного цикла, по физико-химическим, термическим и спектральным параметрам. В процессе проведения исследований по физико-химическим параметрам были определены стадии биодеструкции и степень разложения отходов относительно срока захоронения отходов. По данным термического анализа установлено снижение интенсивности тепловых потоков и потери массы отходов при деструкции с увеличением длительности захоронения отходов. При исследовании стабильности гумифицированных отходов (отходы старых свалок, рекультивированных площадок) наиболее целесообразно применение методов термического анализа образцов в инертной среде. По спектральным диаграммам было определено, что для отходов сроком захоронения 1–3 года характерно присутствие большего количества органических соединений, высокая интенсивность поглощения неорганических соединений наблюдается в отходах срока захоронения более 20 лет. Проведена оценка степени стабильности исследуемых образцов отходов на основании значений отношений удельных энтальпий сухого вещества (СВ) и органического сухого вещества (ОСВ). Установлено, что для отходов сроком захоронения 1–3 года соотношение удельных энтальпий СВ и ОСВ составляет 0,25 и более, для отходов сроком захоронения более 10 лет – 0,1–0,25, для отходов сроком захоронения более 40 лет – 0–0,1.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, полигон, свалка, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, ИК-фурье-спектроскопия, степень стабильности.

Введение. В Российской Федерации ежегодно образуется около 60 млн т твердых коммунальных отходов (ТКО). Кроме того, объем образования ТКО по сравнению с 2000 г. увеличился более чем в 3 раза. При этом лишь 10 % отходов подлежит вовлечению в хозяйственный оборот [1], оставшуюся часть захоранивают на полигонах, санкционированных и несанкционированных свалках.

Твердые коммунальные отходы, размещаемые на полигоне, представляют собой сложную, многофазную гетерогенную систему (техногенный свалочный грунт), состоящую из твердых (пластик, металлы, бумага, стекло и т.д.), жидких (атмосферные осадки, отжимная жидкость – «фильтрат») и газовых (продукты биохимического и химического разложения органоминеральной массы) компонентов [2]. На всех этапах жизненного цикла полигонов захоронения отходов данные компоненты являются источниками эмиссий загрязняющих веществ в объекты окружающей среды [3].

Современная концепция управления отходами базируется на принципах устойчивого развития и минимизации воздействия объекта захоронения отходов на окружающую природную среду. Принятие решения о необходимости применения тех или иных технических мер по сокращению эмиссий с существующих полигонов захоронения ТКО (пассивная и активная дегазация массива отходов, аэрация полигона, рециркуляция фильтрата, использование биофильтров и т.д.) должно основываться на оценке текущих и прогнозирования долгосрочных выбросов.

«Стабильным» (устойчивым) полигоном захоронения ТКО является полигон, где масса захороненных отходов находится в стабильном состоянии, а это означает, что эмиссии загрязняющих веществ не превышают экологически приемлемый уровень и не оказывают негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека [4]. В работе [5] под стабильным полигоном понимают систему, которая должна достичь приемлемого равновесия с окружающей средой в течение одного поколения (30–40 лет). В соответствии с законодательством в европейских странах стабильность отходов должна быть достигнута до захоронения их на полигонах [6].

Стабильность полигона захоронения ТКО зависит от морфологического состава отходов, климатических условий, технологии захоронения отходов, количества образующегося биогаза, физико-химического состава фильтрата и т.д. В настоящее время актуальной задачей является оценка состояния свалочных тел и связанных с этим эмиссий загрязняющих веществ на всех этапах жизненного цикла полигона.

Исходя из анализа зарубежного опыта, было установлено, что для оценки стабильности захороненных отходов в теле полигона используют методы определения физико-химических свойств фильтрата, аэробные и анаэробные биологические тесты, позволяющие определять потенциал окисления органической составляющей ТКО и биогазовый потенциал отходов.

Авторами [3, 7] были предложены параметры и их граничные значения для оценки степени биохимической стабильности отходов, на основании которых объект захоронения отходов можно считать стабильным. Среди предложенных контролируемых параметров выделяют: показатели фильтрата (ХПК, содержание аммонийного азота, хлоридов), скорость и объем биогаза в теле полигона, показатели биодеструкции отходов (RI_4).

В настоящее время альтернативными методами быстрой оценки степени стабильности отходов в массиве захоронения являются методы термического и спектрального анализа отходов. Метод синхронного термического анализа (СТА) включает в себя термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Дифференциальная сканирующая калориметрия предоставляет информацию о температурах и теплоте фазовых переходов, термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.д. ДСК основана на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энтальпии) как функции температуры при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере [8, 9].

Кривая ТГ выражает зависимость изменения массы образца от температуры и является интегральной кривой. Кривая ДСК,

означающая зависимость частного дифференциала изменения энтальпии от температуры, является производной от интегральной зависимости изменения энтальпии с ростом температуры [10].

По кривым ДСК можно рассчитать удельные энтальпии (теплосодержание) образцов отходов, значения которых будут зависеть от содержания в образце органической составляющей. В Институте управления отходами австрийского Университета природных ресурсов и прикладных естественных наук (Institute of Waste Management, ABF-BOKU, Вена) разработана методика оценки степени стабильности образцов отходов. Классификация отходов по степени стабильности была разработана на основании корреляции соотношений удельных энтальпий сухого вещества (СВ) и органического сухого вещества (ОСВ) с учетом реактивности образцов, определенной с помощью биологических тестов GS_{21} и RI_4 [11].

Авторами [11] установлено, что отношение $\Delta(СВ)/\Delta(ОСВ)$ для неактивных старых свалок (LF) и полигонов отходов после механико-биологической обработки ТКО составляет $< 0,25$. Для образцов с полигонов-биореакторов (R-LF) это отношение составляет $0,25-0,5$, а образцы отходов с соотношением $\Delta(СВ)/\Delta(ОСВ) > 0,5$ относятся к классу высокореактивных.

ИК-фурье-спектроскопия используется для анализа неизвестных материалов и идентификации входящих в их состав химических веществ на основании инфракрасного спектра поглощения материала [12]. Метод ИК-фурье-спектроскопии эффективен для определения состава и химической структуры органических веществ [13]. Большой опыт и понимание в отношении интерпретации спектров, назначение и поведение полос спектра при деградации или стабилизации отходов были продемонстрированы в работах [6, 11, 14].

В работах [11, 15, 16] представлена сравнительная оценка образцов с промышленных, реакторных и старых полигонов, отходов после механо-биологической обработки по спектральным и термическим параметрам.

Инфракрасная спектроскопия и термический анализ являются полезными аналитическими инструментами, с помощью которых можно описать биологические процессы стабилизации твердых коммунальных отходов в массиве тела полигона [4, 6, 11, 15–17].

Целью исследования была оценка состояния полигонов захоронения ТКО на разных этапах жизненного цикла, основанная на определении физико-химических, термических и спектральных характеристик отходов.

Материалы и методы. Для проведения комплексных исследований по оценке состояния объектов захоронения отходов был произведен отбор проб на 4 объектах захоронения ТКО Пермского края и 1 объекте захоронения ТКО Свердловской области (полигон захоронения ТБО и ПО п. Верхняя Пышма), характеризующихся разным сроком захоронения отходов и имеющих схожую технологию складирования отходов (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика исследуемых объектов захоронения отходов

№ п/п	Объект/ характеристика	Период эксплуатации	Складируемая площадь отходов, га	Высота массива, м	Объем накопленных отходов, тыс.м ³
1	Полигон захоронения ТБО г. Краснокамск	С 2008 г.	13	4–6	142,7
2	Свалка «Голый Мыс»	С 1952 по 1982 г.	29,75	5–8	14900
3	Свалка г. Кунгура	С 1965 г.	36	2–8	205,75
4	Свалка г. Краснокамска	С 1963 по 2008 г.	10,5	7–9	697,3
5	Полигон захоронения ТБО и ПО п. Верхняя Пышма	С 1970 г.	5	7–8	375

1. На полигоне захоронения ТБО г. Краснокамска было отобрано 6 образцов отходов. Полигон оснащен противодиффузионным экраном, прудами-накопителями для сбора фильтрата, системой рециркуляции фильтрата. Возраст захороненных отходов – 1–3 года.

2. На свалке «Голый Мыс» было отобрано 7 образцов. Свалка «Голый Мыс» не эксплуатируется с 1982 г., следовательно, возраст захороненных отходов составляет более 40 лет. Поверхность свалки рекультивирована засыпкой из песчано-глинистого грунта и большая ее поверхность покрыта зеленой растительностью.

3. На свалке г. Кунгура было отобрано 12 образцов. Участок отбора проб в точках № 1 и 2 был рекультивирован в 2007 г. засыпкой песчано-глинистого грунта (возраст отходов более 20 лет). На участке отбора проб № 3 и 4 осуществляется складирование отходов (возраст отходов 2–6 лет). Свалка не оснащена противofильтрационным экраном и системой сбора фильтрата.

4. На свалке г. Краснокамска было отобрано 12 образцов. В основании свалки нет противofильтрационного экрана. Сбор фильтрата с площади свалки осуществлялся в дренажные каналы, которые на 2008 г. пересыпаны отходами. Возраст захороненных отходов более 10 лет.

5. На полигоне захоронения ТБО и ПО п. Верхняя Пышма было отобрано 15 образцов. Полигон не оснащен противofильтрационным экраном и системой сбора фильтрата. Возраст захороненных отходов 2–20 лет.

Образцы отходов со всех объектов захоронения были отобраны посредством ковшового экскаватора по всей глубине массива захоронения отходов с интервалом 0,5–1 м. Сроки захоронения отходов были установлены в процессе определения морфологического и фракционного состава отходов на основании сроков годности, указанных на упаковках продуктов. В случаях, когда установить срок захоронения отходов по информации на упаковках не было возможным, возраст отходов принимался на основании дат начала, окончания эксплуатации и рекультивации объекта, а также по данным геологических изысканий.

Для комплексной оценки состояния полигона захоронения ТКО на различных этапах жизненного цикла были выполнены лабораторные исследования по определению биохимической стабильности отходов с использованием физико-химических, термических, спектральных методов исследования.

Исследования образцов с объектов захоронения ТКО включали в себя лабораторные исследования по следующим физико-химическим параметрам: зольность, общий азот, общий углерод, содержание аммонийного азота, ХПК, дыхательная активность (RI_4).

Зольность отходов определяли путем сжигания в муфельной печи при $T = 525 \pm 25$ °С согласно ГОСТ 27784–88. Содержание общего углерода (ТС) и общего азота (ТН) анализировали путем

сжигания в анализаторе «Vario-Max». Содержание аммонийного азота ($N-NH_4$) в пробах отходов было определено по ПНД Ф 14.1:2.1–95, ХПК в пробах отходов – по ПНД Ф 14.1:2.100–97. Дыхательную активность (RI_4) отходов протестировали в соответствии с ONORMS 2027-4:2012 [18].

Термогравиметрические исследования и дифференциальную сканирующую калориметрию образцов отходов проводили на приборе для синхронного термического анализа NETZSCH «STA 449C Jupiter» в среде воздуха и в среде аргона. Условия проведения анализа: диапазон нагрева 35–800 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин, скорость газового потока в печи – 40 мл/мин (воздух или аргон), материал тигля – платина.

Измерение инфракрасных спектров образцов отходов в инфракрасной области ($4000...400\text{ см}^{-1}$) проводилось с помощью техники нарушенного полного внутреннего отражения (спектр Bruker Alpha ATR Diamond), значения корректировались на фон окружающего воздуха. Для анализа использовались усредненные значения трех спектров каждого из образцов.

Перед проведением исследований для твердого вещества отходов образцы подвергались предварительной подготовке, которая заключалась в отсеивании инертной фракции (стекло, камни, металл), сушке, измельчении на роторной дробилке и шаровой мельнице до размера фракции не более 0,2–0,3 мм и гомогенизации. Водные вытяжки отходов для анализов (ХПК, аммонийный азот) были получены согласно ГОСТ 26423–85 в соотношении с дистиллированной водой 1:5.

Результаты и обсуждение

Физико-химический анализ. Анализ физико-химических параметров исследуемых образцов отходов разного срока захоронения (табл. 2) показал, что зольность отходов по мере увеличения срока захоронения отходов возрастает, что говорит об увеличении степени минерализации отходов. Таким образом, значение зольности отходов, отобранных на закрытой для приема отходов свалке «Голый Мыс» составляет 90,7 %, что более чем в 2 раза выше зольности «молодых» отходов (возраст 1–3 года). Высокое значение зольности отходов сроком захоронения более 40 лет свидетельствует о завершении процессов их разложения.

Таблица 2

Физико-химические параметры исследуемых образцов отходов

Возраст, лет	Зольность, % СВ	ТС, г/кг СВ	TN, г/кг СВ	N-NH ₄ , г/кг СВ	ХПК, г O ₂ /кг СВ	RI ₄ , мгO ₂ /г СВ
1	32,4 ± 0,97	254	11,1	5,0 ± 1,05	22,4 ± 5,38	23,2
2	36,9 ± 1,1	248	5,6	5,2 ± 1,09	9,5 ± 2,28	17,5
3	47,2 ± 1,42	202	8,3	6,7 ± 1,4	4,3 ± 1,03	11,3
13	74,3 ± 2,23	155	5,4	3,1 ± 0,65	1,9 ± 0,46	6,9
23	79,3 ± 2,379	118	4,9	2,6 ± 0,54	1,8 ± 0,43	3,8
33	85,1 ± 2,55	114	3,8	2,9 ± 0,6	1,2 ± 0,29	2,3
45	87,7 ± 2,63	101	2,8	0,1 ± 0,021	1,1 ± 0,26	0,5
55	90,7 ± 2,72	64	2,2	0,1 ± 0,021	0,7 ± 0,17	0,3

Снижение содержания общего углерода и азота в отходах с увеличением срока захоронения также говорит об увеличении степени деструкции и стабилизации отходов в массиве полигона. Высокие значения аммонийного азота в отходах сроком захоронения 1–3 года говорят о процессах биодеструкции легкоразлагаемых фракций ТКО с образованием жирных кислот, аминокислот, глицерина, полисахаров, аммиака. Снижение содержания аммонийного азота в пробах сроком захоронения более 10 лет может быть связано с замедлением процессов восстановительного дезаминирования азотсодержащих соединений.

Значения ХПК анализируемых водных вытяжек отходов сроком захоронения 1–3 года говорят о протекающей стадии активного метаногенеза. Понижение значений ХПК отходов возраста более 10 лет свидетельствуют о замедлении процессов активного метаногенеза и переходе на стабильную фазу метаногенеза. Низкие значения ХПК водных вытяжек отходов сроком захоронения более 30 лет говорят о снижении содержания органических соединений, стабилизации биохимических процессов, что характерно для окончания фазы стабильного метаногенеза и наступления периода ассимиляции.

Результаты определения дыхательной активности отходов (RI₄) показали, что за первые 10 лет после захоронения отходов на полигоне происходит резкое снижение дыхательной активности (в 3,4 раза). Для отходов сроком захоронения более 30 лет показа-

тель дыхательной активности отходов достигает приемлемых уровней ($RI_4 < 2,5$). Данный параметр можно использовать в качестве показателя биодеструкции отходов.

Термический анализ. В ходе синхронного термического анализа образцов отходов были получены результаты, представляющие собой набор кривых: ДСК – кривая изменения энтальпии в процессе проведения анализа, ТГ – кривая изменения массы в процессе проведения анализа. На рис. 1 и 2 представлены кривые ДСК и ТГ для образцов отходов, отобранных с исследуемых объектов захоронения ТКО, находящихся на различных этапах жизненного цикла, в атмосфере воздуха в сравнении с образцом дерново-подзолистой почвы.

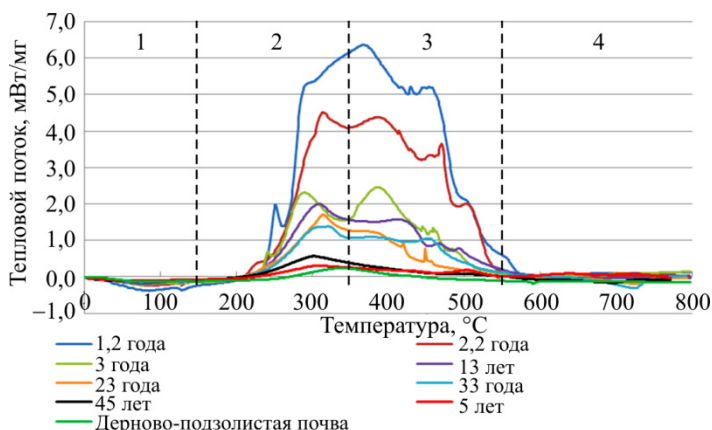


Рис. 1. ДСК-диаграммы для отходов разного срока захоронения в атмосфере воздуха

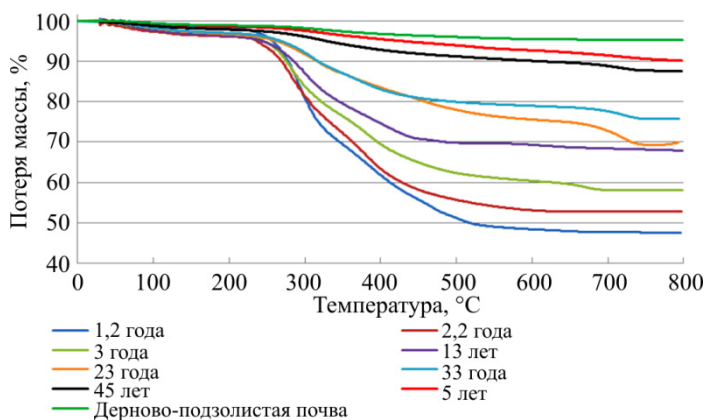


Рис. 2. ТГ-диаграммы для отходов разного срока захоронения в атмосфере воздуха

На основании анализа кривых ДСК и ТГ было установлено, что интенсивность тепловых потоков и потеря массы при деструкции зависит от длительности захоронения отходов. По кривым ДСК в атмосфере воздуха было определено, что при термической деструкции образцов отходов реакции дегидратации протекают до 160 °С. Далее выделяют 2 этапа разложения (экзотермических пика) отходов в интервале температур $T = 280...550$ °С, в котором происходят основные процессы деструкции, и горения органической части отходов и наблюдается наибольшая потеря массы образцов. Экзотермические пики в интервале температур $T = 280...330$ °С связаны с окислительной деструкцией полимерных материалов, таких как полипропилен, поликарбонат. Пик в интервале $T = 390...550$ °С характерен для полиамидов, целлюлозы, древесных отходов.

Для дерново-подзолистой почвы характерен ярко выраженный один экзотермический пик при $T = 330,7$ °С. Тепловые потоки образцов отходов сроком захоронения более 30 лет в области температур $T = 300...330$ °С аналогичны потокам, образующимся при окислительной деструкции дерново-подзолистой почвы.

Эндотермические эффекты в области температур $T = 650...800$ °С могут быть объяснены разложением неорганической фракции отходов, минеральных солей (карбонатов кальция, фосфатов кальция и т.д.). Данные пики выявлены на кривых ДСК образцов сроком захоронения более 30 лет (свалка «Голый Мыс» и рекультивированные участки свалки г. Кунгура). Отходы с данных свалок наиболее стабильны по термическим характеристикам, что также подтверждается данными химического анализа.

В результате анализа кривых ДСК выявлено смещение пиков начала горения образцов с увеличением возраста захоронения в более высокую область температур (305,5; 309,8; 316,9; 321,8; 324,8; 329,7 °С), что может свидетельствовать об увеличении степени разложения отходов. Повышение температуры начала горения может свидетельствовать о степени гумификации отходов. Начало горения образцов, отобранных со свалки «Голый Мыс», рекультивированных участков свалки г. Кунгура и дерново-подзолистой почвы практически совпадает.

Наибольшие тепловые потоки наблюдаются при разложении образцов «молодых» отходов, отобранных на полигоне захороне-

ния ТБО г. Краснокамска и эксплуатируемом участке свалки г. Кунгура (возраст отходов 1–3 года). Потери массы для отходов сроком захоронения 1–3 года составили: полигон захоронения ТБО г. Краснокамска – 52,58 %, свалка г. Кунгура – 48,26 %, полигон захоронения ТБО и ПО п. Верхняя Пышма – 42,96 %. Наименьшая потеря массы установлена у образцов сроком захоронения более 40 лет – 9,2 % (свалка «Голый Мыс»), что свидетельствует о высокой доле инертной составляющей отхода, их стабильности и завершенности биохимических процессов деструкции. Кривые ТГ демонстрируют снижение потери массы образцов с увеличением срока захоронения отходов, что также подтверждается снижением содержания органического вещества.

Известно, что основные процессы разложения отходов в теле полигонов протекают в анаэробных условиях. В этой связи было принято решение о проведении СТА образцов отходов в инертной среде – среде аргона. На рис. 3 представлены кривые ДСК в атмосфере аргона для образцов отходов разного срока захоронения. Кривые ТГ в атмосфере аргона схожи с кривыми ТГ в атмосфере воздуха, поэтому не представлены.

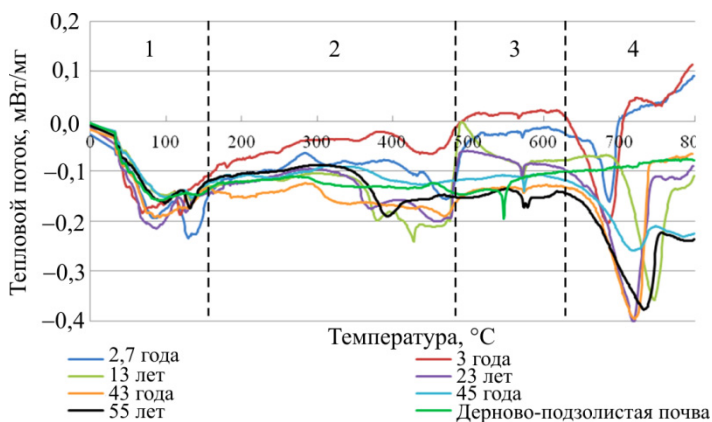


Рис. 3. ДСК-диаграммы для отходов разного срока захоронения в атмосфере аргона

Анализ кривых ДСК для отходов разного срока захоронения в атмосфере аргона показал, что для всех образцов отходов характерны четыре интервала их разложения (эндотермических пиков): 1-й пик – в интервале температур $T = 80...150$ °C связан

с удалением влаги (дегидратация); 2-й пик наблюдается в интервале температур $T = 420...500$ °С, в котором происходят основные процессы десорбции и деструкции органической части отходов, 3-й пик – в интервале температур $T = 550...620$ °С, который может быть связан с процессами карбонизации органической составляющей отходов, и 4-й пик в области температур $T = 680...720$ °С, который может быть объяснен как деструкцией высокомолекулярных соединений, так и разложением неорганической части отходов, например разложением карбоната кальция (известняк), сульфата кальция (гипс) и др.

Следует отметить, что для образцов отходов, отобранных на эксплуатируемых полигонах ТКО (срок захоронения до 10 лет), потеря массы протекает без ярко выраженных эндотермических пиков, что свидетельствует о превалировании процессов десорбции органических веществ. С увеличением возраста захоронения отходов происходит смещение пиков в интервале температур $T = 680...720$ °С в сторону более высоких температур, что свидетельствует об увеличении высокомолекулярных стабильных соединений в образцах.

Сравнение ДСК образцов отходов с ДСК образца дерново-подзолистой почвы показало, что в образцах сроком захоронения более 30 лет в интервале температур $T = 550...600$ °С наблюдаются ярко выраженные эндотермические пики, которые также характерны для образцов дерново-подзолистой почвы.

Установлено, что при проведении исследований термической деструкции образцов отходов, отобранных на старых свалках и полигонах (возраст отходов более 30 лет), в среде воздуха наблюдается совпадение экзотермических пиков окислительной деструкции образцов (329 и 330 °С), что не позволяет определить различие в природе органических веществ, входящих в состав образцов. При проведении исследований в среде аргона наблюдалось смещение эндотермических пиков карбонизации органической фракции образцов. В этой связи при исследовании стабильности гумифицированных отходов (отходы старых свалок, рекультивированных площадок) целесообразно проводить дополнительные исследования термической деструкции образцов отходов в инертной среде.

По кривым ДСК в атмосфере воздуха, полученным в ходе СТА, были рассчитаны удельные энтальпии (теплосодержание) сухого вещества и органического сухого вещества образцов отходов, отобранных на исследуемых полигонах, в диапазоне $T = 35...800$ °С. Было определено, что энтальпии СВ отходов уменьшаются с прогрессирующей деградацией органических веществ. Энтальпия ОСВ отходов, наоборот, увеличивается за счет химических изменений и присутствия инертных компонентов в отходах. Зависимость соотношения $\text{Э(СВ)}/\text{Э(ОСВ)}$ от возраста захороненных отходов показана на рис. 4.

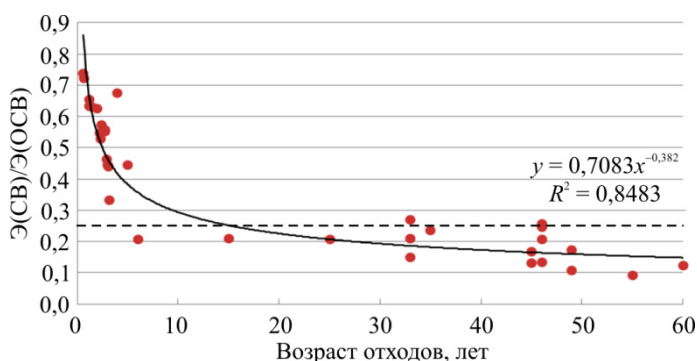


Рис. 4. Значения удельных энтальпий СВ и ОСВ исследуемых образцов отходов

На основании полученных данных была выявлена зависимость отношения $\text{Э(СВ)}/\text{Э(ОСВ)}$ от возраста отходов. Отношение $\text{Э(СВ)}/\text{Э(ОСВ)}$ для отходов сроком захоронения менее 5 лет уменьшается наиболее интенсивно, чем отношение $\text{Э(СВ)}/\text{Э(ОСВ)}$ для отходов сроком захоронения более 10 лет, что объясняется увеличением степени разложения органической составляющей в отходах.

На основании методики [11] проведена оценка степени стабильности исследуемых образцов отходов и предложены соответствующие мероприятия по снижению эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду для объектов захоронения отходов.

Анализ полученных результатов позволил установить, что образцы отходов, имеющие значения отношения удельных энтальпий СВ/ОСВ $> 0,25$, могут быть отнесены к классу высокореактивных. К данному классу относятся отходы сроком захоронения 1–3 года: полигон захоронения ТБО г. Краснокамска, эксплуатируемый уча-

сток свалки г. Кунгура, полигон захоронения ТБО и ПО г. Верхняя Пышма. Для подобных объектов захоронения отходов необходимо применение технических и технологических решений по снижению эмиссий загрязняющих веществ в объекты окружающей среды: создание систем активной дегазации полигона, сооружений по очистке фильтрата, организация системы мониторинга и т.д.

Образцы отходов, имеющие значения отношения удельных энтальпий $СВ/ОСВ = 0,1-0,25$, могут быть отнесены к классу стабильных отходов. К данному классу относятся отходы сроком захоронения более 10 лет: свалка г. Краснокамска и рекультивированный участок свалки г. Кунгура. На данных объектах захоронения отходов требуется проведение мониторинговых исследований, создание систем пассивной дегазации массива захоронения отходов (например, обустройство биопокрытий, биофильтров и т.д.).

Образцы отходов, имеющие значения отношения удельных энтальпий $СВ/ОСВ < 0,1$, характеризуются высокой степенью минерализации и могут быть отнесены к неактивным отходам. К данному классу относятся отходы сроком захоронения более 40 лет: свалка «Голый Мыс», для подобных объектов захоронения отходов нет необходимости в мониторинге и проведении мероприятий по снижению эмиссий загрязняющих веществ в объекты окружающей среды.

Спектральный анализ. Принадлежность полос поглощения на разных частотах спектра к функциональным группам химических компонентов определялись на основании многочисленных исследований зарубежных ученых [6, 15, 19, 20]. Различная интенсивность полос спектра указывает на количество того или иного компонента.

Ниже указаны функциональные группы, характерные для полос, различаемых в ИК-спектре отходов и пригодных для анализа степени их разложения:

С–Н, метиленовая группа	2920, 2850 см ⁻¹
С=О, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты ..	1740–1720 см ⁻¹
С=О, карбоксилаты	1685–1630 см ⁻¹
Н–Н, амиды	1570–1540 см ⁻¹
С–N, первичные и вторичные амины	1350–1250 см ⁻¹
С–О, карбонаты	1420, 875 см ⁻¹
Si–O–Si, глинистые материалы	1030 см ⁻¹

ИК-спектры для исследуемых образцов отходов разного срока захоронения представлены на рис. 5. Спектральные характеристики образцов отходов и описанные выше термические кривые демонстрируют схожие тенденции.

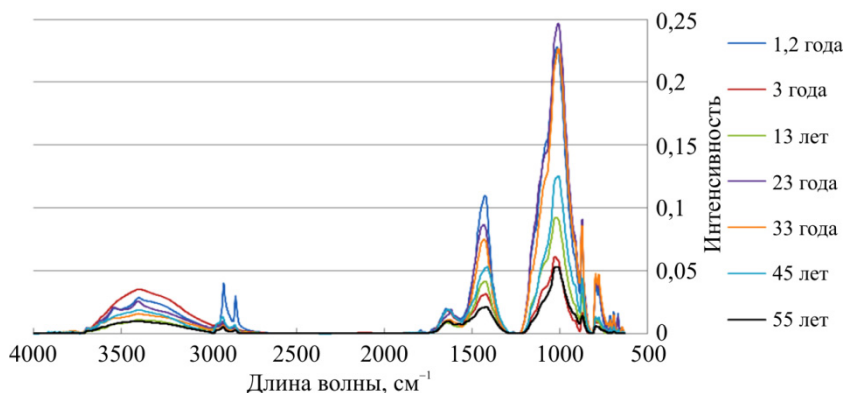


Рис. 5. Спектральные диаграммы в ИК-диапазоне спектра для отходов разного срока захоронения

Образцы «молодых» отходов, обладающие высокой потерей массы и высокими пиками теплового потока, демонстрируют высокую интенсивность полос, относящихся к функциональным группам органических соединений (2920 и 2850, 1740–1720, 1685–1630, 1570–1540, 1350–1250 см^{-1}). Увеличение степени разложения органики приводит к снижению интенсивности полос отражения/поглощения органических компонентов и увеличению относительного количества минеральных соединений.

Полосы спектра при 1350–1250 см^{-1} (амины) являются показателем нестабильности отходов [15], высокая интенсивность данных полос проявляется у «молодых отходов» и постепенно уменьшается с увеличением возраста отходов. Для образцов отходов сроком захоронения более 20 лет характерна более высокая интенсивность поглощения неорганических соединений, таких как карбонаты (1420, 875 см^{-1}) и глинистые материалы (1030 см^{-1}). Интенсивные карбонатные полосы спектра образцов отходов могут говорить о высоком содержании в их составе строительных отходов.

Установлено, что с увеличением возраста захороненных отходов происходит снижение интенсивности полос спектра, характерных для органических функциональных групп и увеличение

интенсивности полос спектра неорганических соединений. Данная тенденция связана с увеличением степени стабильности отходов в массиве тела полигона.

Результаты комплексных исследований отходов разного срока захоронения, включающих в себя физико-химические параметры, термические и спектральные характеристики, будут основой для разработки модели оценки состояния полигонов захоронения отходов на этапах жизненного цикла.

Выводы.

1. В процессе проведения исследований по физико-химическим параметрам были определены стадии биодеструкции и степень разложения отходов относительно срока захоронения отходов. С увеличением срока захоронения отходов наблюдается снижение значений ХПК, аммонийного азота, содержания общего углерода и азота, дыхательной активности и рост показателя зольности в образцах отходов, что говорит об увеличении степени деструкции и стабилизации отходов.

2. Анализ кривых ДСК и ТГ в среде воздуха позволил определить, что интенсивность тепловых потоков и потеря массы при деструкции зависит от длительности захоронения отходов. Установлено, что с увеличением срока захоронения отходов на кривых ДСК наблюдается сдвиг температуры начала горения отходов в сторону более высоких температур. При проведении СТА в среде аргона на кривых ДСК наблюдалось смещение эндотермических пиков карбонизации органической фракции образцов. В этой связи при исследовании стабильности гумифицированных отходов (отходы старых свалок, рекультивированных площадок) целесообразно проводить дополнительные исследования термической деструкции образцов отходов в инертной среде.

3. Проведена оценка степени стабильности исследуемых образцов отходов на основании значений отношения удельных энтальпий СВ и ОСВ. Установлено, что для отходов сроком захоронения 1–3 года соотношение удельных энтальпий СВ и ОСВ составляет 0,25 и более, для отходов сроком захоронения более 10 лет – 0,1–0,25, для отходов сроком захоронения более 40 лет – 0–0,1.

4. По спектральным диаграммам было определено, что для отходов сроком захоронения 1–3 года характерно присутствие

большого количества органических соединений, высокая интенсивность поглощения неорганических соединений наблюдается в отходах срока захоронения более 20 лет.

5. Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке технических и технологических мероприятий для снижения негативного воздействия полигонов и свалок на окружающую среду, при разработке технических решений по рекультивации и безопасному выводу из эксплуатации объектов захоронения отходов.

Библиографический список

1. За последние 13 лет объем образования ТБО в России вырос в 3 раза [Электронный ресурс]. – URL: http://teko.pro/isPlay/index.php?option=com_content&task=view&id=285 (дата обращения: 10.03.2016).
2. Подлипский И.И. Полигоны бытовых отходов как объекты геологического исследования // Вестник СПбГУ. – 2010. – Сер. 7, вып. 1. – С. 15–31.
3. Laner D. Understanding and evaluating long-term environmental risks from landfills. Ph.D. thesis. – Vienna, 2011. – 243 p.
4. Huber-Humer M., Roeder S., Lechner P. Approaches to assess biocover performance on landfills // Waste Management 29. – 2009. – P. 2092–2104.
5. Cossu R., Lai T., Piovesan E. Proposal of a methodology for assessing the final storage quality of a landfill // Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium. – S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2007. – P. 345–349.
6. Smidt E., Lechner P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses // Thermochimica Acta 438. – 2005. – pp. 22–28.
7. Stegmann R., Heyer K.-U., Hupe K., Willand A. Deponienachsorge – Handlungsoptionen, Dauer, Kosten und quantitative Kriterien für die Entlassung aus der Nachsorge. – Dessau, Umweltbundesamt. – 2006. – March. – P. 231–235.
8. Паниковровский Т.Л., Бритвин С.Н. Об использовании дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования структурных особенностей органических и неорганических соединений [Электронный ресурс]. – URL: http://xrd.spbu.ru/netcat_files/userfiles/About%20use%20of%20a%20differential%20scanning%20calorimetry%20for%20research%20of%20structural%20features.pdf (дата обращения: 12.03.2016).
9. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: учеб. пособие / СПбГЭТУ (ЛЭТИ). – СПб., 1999. – 40 с.
10. Синхронный термический анализ [Электронный ресурс]. – URL: http://www.spectrosystems.ru/methods/sinc_tga_tda.shtml (дата обращения: 21.01.2016).
11. Smidt E., Boehm K., Tintner J. Evaluation of old landfills – a thermoanalytical and spectroscopic approach // J. Environmental Monitoring. – 2011. – Vol. 13 – P. 362–369.
12. Пухнюк А.Ю. Образование биогаза на полигонах твердых бытовых отходов Украины и оценка потенциала его энергетического использования: дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 2013. – 178 с.

13. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: учеб. пособие. – М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.
14. Smidt E., Schwanninger M. Characterization of waste materials using FT-IR spectroscopy—process monitoring and quality assessment // *Spectrosc Lett.* – 2005. – Vol. 38 (3). – P. 247–270.
15. Smidt E., Meissl K. and Tintner J. Investigation of 15-year-old municipal solid waste deposit profiles by means of FTIR spectroscopy and thermal analysis // *J. Environmental Monitoring.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1387–1393.
16. Пухнюк А.Ю., Матвеев Ю.Б., Хубер-Хумер М. Применение спектральных и термических методов анализа для эколого-энергетической оценки полигонов твердых бытовых отходов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2012. – № 4 – С. 49–59.
17. Smidt E., Boehm K., Tintner J. Monitoring and assessment of landfills using simultaneous thermal analysis // *Sustain. Environ. Res.* – 2011. – Vol. 21 (4). – P. 247–252.
18. OENORM S 2027-4:2012: Evaluation of waste from mechanical-biological treatment – Part 4: Stability parameters – Respiration activity (AT₄) // *Austrian Standards Institute.* – Vienna, 2012. – 19 p.
19. Ouattmane A., Provenzano M.R., Hafidi M., Senesi N. Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis // *Compost Science and Utilization.* – 2000. – Vol. 8. – P. 124–134.
20. Chen Y. Nuclear magnetic resonance, infrared and pyrolysis: application of spectroscopy methodologies to maturity determination of composts // *Compost Science and Utilization.* – 2003. – Vol. 11 (2). – P. 152–168.

References

1. Za poslednie 13 let ob'em obrazovaniya TBO v Rossii vyros v 3 raza [Over the past 13 years, the volume of solid waste education in Russia increased by 3 times], available at: http://teko.pro/isPlay/index.php?option=com_content&task=view&id=285 (accessed 10 March 2016).
2. Podlipskij I. I. Poligony bytovykh othodov kak ob'ekty geologicheskogo issledovaniya [Landfills as the objects of geological research]. *Vestnik SPbGU*, 2010, ser. 7, iss. 1, pp. 15–31.
3. Laner D. Understanding and evaluating long-term environmental risks from landfills. Ph.D. Thesis. Vienna, 2011. 243 p.
4. Huber-Humer M., Roeder S., Lechner P. Approaches to assess biocover performance on landfills. *Waste Management* 29, 2009, pp. 2092–2104.
5. Cossu R., Lai T., Piovesan E. Proposal of a methodology for assessing the final storage quality of a landfill. *Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2007, pp. 345–349.
6. Smidt E., Lechner P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochimica Acta* 438, 2005, pp. 22–28.
7. Stegmann R., Heyer K.-U., Hupe K., Willand A. Deponienachsorge – Handlungsoptionen, Dauer, Kosten und quantitative Kriterien für die Entlassung aus der Nachsorge. Dessau, Umweltbundesamt, 2006, March, pp. 231–235.
8. Panikorovskij T.L., Britvin S.N. Ob ispol'zovanii differentsial'noj skaniruyushchej kalorimetrii dlya issledovaniya strukturnykh osobennostej organicheskikh i neorganicheskikh

soedinenij [On the use of differential scanning calorimetry research the structural features of organic and inorganic compounds], available at: http://xrd.spbu.ru/netcat_files/userfiles/About%20use%20of%20a%20differential%20scanning%20calorimetry%20for%20research%20of%20s tructural%20features.pdf (accessed 12 March 2016).

9. Al'myashev V.I., Gusarov V.V. Termicheskie metody analiza [Thermal analysis methods]. Saint Petersburg, 1999. 40 p.

10. Sinkhronnyj termicheskij analiz [Simultaneous Thermal Analysis], available at: http://www.spectrosystems.ru/methods/sinc_tga_tda.shtml (accessed 21 April 2016).

11. Smidt E., Boehm K., Tintner J. Evaluation of old landfills – a thermoanalytical and spectroscopic approach. *J. Environmental Monitoring*, 2011, vol. 13, pp. 362–369.

12. Pukhnyuk A.Yu. Obrazovanie biogaza na poligonakh tverdykh bytovykh otkhodov Ukrainy i otsenka potentsiala ego energeticheskogo ispol'zovaniya [The formation of biogas at landfills of municipal solid waste in Ukraine and evaluation of the potential of its energy use]. Ph.D. in thesis. Kiev, 2013. 178 p.

13. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij [Determining the structure of organic compounds]. Moscow: Mir, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006. 440 p.

14. Smidt E., Schwanninger M. Characterization of waste materials using FT-IR spectroscopy–process monitoring and quality assessment. *Spectrosc Lett.*, 2005, vol. 38(3), pp. 247–270.

15. Smidt E., Meissl K., Tintner J. Investigation of 15-year-old municipal solid waste deposit profiles by means of FTIR spectroscopy and thermal analysis. *J. Environmental Monitoring*, 2007, vol. 9, pp.1387–1393.

16. Pukhnyuk A.Yu., Matveev Yu.B., Huber-Humer M. Primenenie spektral'nykh i termicheskikh metodov analiza dlya ekologo-energeticheskoy otsenki poligonov tverdykh bytovykh otkhodov [The use of spectral and thermal analysis methods for ecological and energy assessment of solid waste landfills] *Energotekhnologii i resursosberezhenie*, 2012, no. 4, pp. 49–59.

17. Smidt E., Boehm K., Tintner J. Monitoring and assessment of landfills using simultaneous thermal analysis. *Sustain. Environ. Res.*, 2011, vol. 21 (4), pp. 247–252.

18. OENORM S 2027-4:2012: Evaluation of waste from mechanical-biological treatment – Part 4: Stability parameters – Respiration activity (AT₄). *Austrian Standards Institute*, Vienna, 2012. 19 p.

19. Ouatmane A.; Provenzano M.R.; Hafidi M., Senesi N. Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. *Compost Science and Utilization*, 2000, vol. 8, pp. 124–134.

20. Chen Y. Nuclear magnetic resonance, infrared and pyrolysis: application of spectroscopy methodologies to maturity determination of composts. *Compost Science and Utilization*, 2003, vol. 11 (2), pp. 152–168.

Получено 20.06.2016

Yu. Zavizion

**ASSESSMENT OF MUNICIPAL
SOLID WASTE LANDFILLS AT
LIFECYCLE STAGES – THERMOANALYTICAL
AND SPECTROSCOPIC APPROACH**

The article presents research results related to a condition of landfill-sites of municipal solid waste (MSW) at different stages of the lifespan using physical and chemical, thermal and spectral parameters. In the course of the research based on physical and chemical parameters it became possible to determine biodegradation stages, and the degree of waste decomposition with respect to waste disposal term. The thermal analysis revealed a reduction in the intensity of heat flows and a loss of waste mass at destruction with an increase in duration of waste disposal. It is most appropriate to use the methods of thermal analysis of samples in inert environment in the study of humified waste stability (old dumps, recultivated sites). Based on spectral diagrams it was determined that wastes with the disposal period of 1–3 years are characterized by the presence of more organic compounds, a high absorption intensity of inorganic compounds are found in wastes disposed over a period of more than 20 years. The stability degree of the investigated samples of waste was assessed based on the values of relations between specific enthalpies of dry matter (DM) and organic dry matter (ODM). It was found that for wastes disposed for a period of 1–3 years, the ratio of specific enthalpy DM and ODM amounts to 0,25 or more; for the wastes disposed for more than 10 years the ratio of specific enthalpy DM and ODM amounts to 0,1–0,25, and 0–0,1 for wastes disposed for a period of more than 40 years.

Keywords: municipal solid waste, landfill, dump, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, FTIR spectroscopy, degree of stability.

Завизион Юлия Владимировна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: juliagubaha@mail.ru).

Zavizion Yuliya (Perm, Russian Federation) – Postgraduate student, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolsky prospekt, Perm, 614990, e-mail: juliagubaha@mail.ru).