
**УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ
ОТХОДОВ**

УДК 628.4

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРОДУКТОВ
МЕХАНИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ: СОСТАВ ФИЛЬТРАТА,
ДОПУСТИМОСТЬ ЗАХОРОНЕНИЯ НА ПОЛИГОНАХ ТКО**© 2022 г. Т. И. Юганова^{1,*}¹ *Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН,
Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000 Россия***E-mail: tigryu@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Рассмотрены характеристики выщелачивания загрязняющих веществ из продуктов механико-биологической обработки (МБО) твердых коммунальных отходов (ТКО). Изучена эволюция состава фильтратов в ходе МБО. Проведено сравнение обработанных отходов со свежими и выдержанными ТКО. Это важно для оценки риска загрязнения грунтовых вод от полигонов, принимающих стабилизированные отходы (СО). Проанализирована допустимость захоронения СО на полигонах ТКО в соответствии с критериями, принятыми в некоторых европейских странах. Рассмотрена связь выщелачивания растворенного органического углерода (РОУ) и тяжелых металлов (ТМ), выявлена прямая линейная корреляция для нескольких ТМ. Проведен анализ показателей выщелачиваемости металлов статистическим методом главных компонент, раскрывающий взаимосвязи параметров, которые определяют потенциальные эмиссии из СО. Анализ показал, что Си имеет сродство к подвижным гуминовым кислотам (ГК) или РОУ, а Zn, Cr и Ni и, в меньшей степени, Cd, Pb и Cu – к твердым ГК. Указанные различия во взаимодействии неподвижных и подвижных гумусовых веществ с ТМ требуют дальнейшего внимания, чтобы можно было разработать индивидуальные схемы мониторинга отходов МБО и оптимизировать процессы обработки для достижения желаемого качества СО.

Ключевые слова: *твердые коммунальные отходы, механико-биологическая обработка, стабилизированные отходы, выщелачивание, состав фильтрата, органическое вещество, тяжелые металлы, допустимость захоронения*

DOI: 10.31857/S086978092206008X**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в Европе пытаются избежать прямого захоронения биоразлагаемых отходов, чтобы уменьшить их воздействия на окружающую среду. Такие воздействия, в частности, связаны с образованием сильно загрязненных фильтратов при окончательном захоронении этих отходов. В последние десятилетия ключевую роль в управлении отходами играет *механико-биологическая обработка отходов (МБО)* посредством аэробного компостирования и/или анаэробного сбраживания. МБО находит применение в качестве метода обработки, позволяющего наряду со сжиганием отходов или в качестве альтернативы сжиганию значительно уменьшить объем потока отходов, направляемых на захоронение, и, в частности, свести до минимума объем биологически реакционноспособных веществ в этом по-

токе [4, 18]. Процессы МБО и возможности использования биостабилизированного продукта описаны ранее в [5].

Принятые в отдельных государствах ЕС требования к стабилизированным отходам (СО) относительно допустимости их захоронения и использования выражаются в терминах общего химического состава (например, общего содержания тяжелых металлов (ТМ)), но при этом никаких ограничений по концентрациям в фильтрате не налагается. Однако выщелачивание растворимых компонентов из отходов при контакте с водой, рассматриваемое как основной механизм высвобождения этих компонентов, может привести к потенциальному риску для окружающей среды во время использования или захоронения этих отходов [15].

Широко признано, что предварительная обработка твердых коммунальных отходов (ТКО) со значительной органической фракцией влияет на поведение этих материалов в окружающей среде с позиций как эмиссии биогаза, так и качества, и количества фильтрата [19, 21, 22]. В последние годы было проведено несколько исследований, направленных на оценку основных характеристик СО; в основном эти работы были сосредоточены на оценке потенциального производства биогаза/биометана (ВР) с позиций объема и состава газа, образующегося из этих отходов. Напротив, характеристики выщелачивания этих материалов и влияние предварительной обработки на подвижность ТМ и, следовательно, их выделения с фильтратом все еще недостаточно изучены [19–21]. Однако сведения о составе фильтрата являются ключевыми для оценки долгосрочного воздействия свалки [12, 18]. Хотя при биообработке легко разлагаемое органическое вещество удаляется, **высвобождение загрязняющих веществ (ЗВ) с фильтратом можно рассматривать как главную долгосрочную угрозу окружающей среде.** Производство свалочного газа прекратится задолго до того, как активность фильтрата понизится до фоновых значений [12].

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 [21]. Что касается натуральных исследований на реальных полигонах, то пока нет данных о производительности полигонов, заполненных только СО [20], и имеется лишь немного данных о полигонах, куда поступали различные доли СО [19].

Следует отметить, что в ближайшие несколько лет характеристики захороненных СО и, как следствие, фильтрата и биогаза из них будут отличаться по качеству и количеству от имеющихся в настоящее время данных, которые относятся к захороненным ТКО. По этой причине важно, чтобы исследователи определяли 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 [14].

В предыдущей публикации автора [5] было рассмотрено разнообразие состава и качества СО. Показано, что в ходе МБО в отходах уменьшается

содержание твердого органического углерода. Снижается количество алифатических метиленовых групп, уменьшается содержание альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров, увеличивается содержание ТМ, карбоната. На усиление разложения органического материала указывает более высокое содержание в СО твердых гуминовых кислот (ГК). Для некоторых ТМ степень гумификации СО положительно коррелирует с растворимостью металла.

Настоящая статья посвящена изучению СО на полигонах, главным образом характеристик их выщелачивания, в сравнении со свежими и выдержанными ТКО. Это важно для оценки риска загрязнения подземных вод от полигонов, принимающих СО.

В первую очередь СО характеризуются состоянием органического вещества как основного компонента, определяющего поведение загрязняющих веществ (ЗВ) при выщелачивании. Из них, прежде всего, должны вызвать озабоченность ТМ, так как они опасны даже в низких концентрациях, и аммоний, поскольку он характеризуется долгосрочным выделением из захороненных отходов [2].

РАЗНООБРАЗИЕ СОСТАВА ФИЛЬТРАТОВ ИЗ СО

Эволюция состава фильтратов в ходе МБО

В работе [22], ранее рассмотренной в [5], были изучены два вида СО – из Германии и Швеции. В табл. 1 представлены изменения состава фильтратов образцов отходов в ходе обработки. Материалы были элюированы посредством колонки с восходящим потоком, настроенной на отношение жидкой и твердых фаз $L/S = 10$ л/кг.

Рассчитанное с использованием аналитических результатов из табл. 1 отношение BPK_2/XPK в фильтратах М1 (Германия) и М2 (Швеция) снизилось с 0.52 и 0.11 до 0.08 и 0.04 соответственно. Это можно рассматривать как показатель увеличения деградации органического вещества. Почти все характеристики фильтрата уменьшаются при сравнении исходных и конечных материалов. Исключениями являются медь, никель и ГК.

В М1 концентрация меди резко увеличилась в 3 раза за 2 недели, затем начала снижаться к 6-й неделе практически до исходной, а к 9-й неделе вновь возросла примерно в 2 раза от исходной. Для никеля ко 2-й неделе концентрация увеличилась примерно в 2.7 раза. Скорее всего, на 2-й неделе формируется наиболее активная ацетогенная стадия разложения отходов. Концентрация ГК в М1 была самой высокой к 6-й неделе.

В М2 концентрация ГК по окончании компостирования (24 недели) увеличилась примерно в 50 раз по сравнению с исходной, так как происхо-

Таблица 1. Характеризация фильтратов при L/S 10 л/кг (пустые клетки – анализы не проводились) [22]

Образец	Фракция	pH	ЭП ^а , мСм/см	NH ₄ , г/л	РОУ, мг/л	ГК, мг/л	Cd, мкг/л	Cr, мкг/л	Cu, мкг/л	Ni, мкг/л	Pb, мкг/л	Zn, мг/л
<i>М1, Германия</i>												
Исходный	<0.45 мкм	5.90	6.57	0.14	3620	12.3	9.7	118	401	444	43	13.50
	<100 кДа	5.92	6.72	0.15	3320	21.0	12	98	448	403	53	11.70
	<30 кДа	5.98	6.55	0.14	3130	53.0	12	103	413	395	42	11.40
	<5 кДа	6.05	6.36	0.14	3000	16.0	11	103	389	382	15	11.20
2 нед	<0.45 мкм	7.25	6.83	0.22	2780	16.4	34	72	1340	1270	35	6.39
	<100 кДа	7.09	6.54	0.20	2370	13.4	34	67	1060	1215	37	6.19
	<30 кДа	6.82	6.61	0.21	2590	12.6	30	58	815	952	19	5.05
	<5 кДа	6.78	6.63	0.20	2240	9.4	35	68	969	1125	17	5.88
6 нед	<0.45 мкм	8.19	4.18	0.10	298	36.3	6.6	40	498	377	21	0.67
	<100 кДа	7.93	4.05	0.11	398	31.8	3.7	34	173	355	15	0.61
	<30 кДа	8.05	4.00	0.10	195	13.8	2.2	24	98	261	5	0.33
	<5 кДа	7.80	3.86	0.10	92	11.2	2.0	20	62	213	5	0.29
9 нед	<0.45 мкм	8.11	5.19	0.02	181	9.7	6.9	26	806	191	16	0.69
	<100 кДа	7.59	4.95	0.02	152	9.2	7.4	25	769	181	10	0.70
	<30 кДа	7.68	5.08	0.02	124	7.6	6.4	23	588	164	5	0.62
	<5 кДа	7.52	4.97	0.02	74	7.1	5.8	26	488	164	5	0.58
<i>М2, Швеция</i>												
Исходный	<0.45 мкм	7.57	3.55	0.14	46	0.7	б	в	18	72	г	0.27
	<100 кДа	7.50	3.36		35	0.7	б	в	32	75	г	0.34
	<30 кДа	7.54	3.47		30	2.0	б	в	29	69	г	0.25
	<5 кДа	7.79	3.38	0.13	26	0.4	б	в	27	58	г	0.38
24 нед	<0.45 мкм	7.58	3.09	0.01	41	6.0	б	в	62	56	г	0.27
	<100 кДа	7.52	2.96		38	15.0	б	в	58	56	г	0.17
	<30 кДа	7.62	2.98		31	18.0	б	в	57	59	г	0.20
	<5 кДа	7.76	3.02	0.01	30	33.0	б	в	64	69	г	0.26
Исходный ^е	<0.45 мкм	7.4	2.45	0.03	43	н.о.	0.001 ^д	3.4	0.3	17.8	0.7	0.01

^а ЭП – электрическая проводимость.

^{б-д} Ниже предела обнаружения 0.5, 10, 5 и 0.001 мкг/л соответственно.

^е Концентрация фильтрата в тесте с колонкой при $L/S = 10$ л/кг.

дила гумификация отходов. Концентрация меди в этот период возросла в 3.5 раза, по-видимому, в результате комплексообразования с растворенным органическим углеродом (РОУ). Для М2 исходные и конечные значения Cr, Pb и Cd были ниже пределов обнаружения. Отметим, что авторы [10] наблюдали статистически значимое увеличение экстрагируемых водой Zn, Pb, Cr, Ni и Cd во время зимнего компостирования ТКО с повышенной стабилизацией, но в случае меди это имело место только для экстракции с гораздо более сильным экстрагентом (ЭДТА). В работе [22] показателем изменения подвижности меди при выщелачивании из колонки является снижение ее концентрации на три порядка в тесте с колон-

кой при L/S 10 л/кг по сравнению с фильтратом исходного образца М2.

Значения химического потребления кислорода (ХПК) материала М1 составляли 11 700, 7900, 880 и 590 мг O₂/л для образцов после начала и 2, 6 и 9 недель компостирования соответственно (после 0.45-мкм фильтрации). Значения БПК₅ составляли 6 105, 4 216, 47 и 48 мг O₂/л соответственно. Для М2 значения ХПК в фильтрате составляли 120 и 110 мг O₂/л, БПК₅ – 13 и 4 мг O₂/л для исходного и конечного материалов соответственно. Во время фильтрации pH изменялся, и концентрации ТМ в фильтрате в некоторых случаях увеличивались.

Таблица 2. Сводная информация о качестве фильтратов из полигонов/экспериментальных секций, содержащих необработанные или подвергнутые различным режимам компостирования МСОО [19]

Поступление отходов	МСОО	Компостируемые МСОО, различные источники					
		Период компостирования (недели)					
Интенсивное	0	0	4	4	2	16	3
Повторное	0	0	9	43	1	8	19
Компонент							
ХПК, мг О ₂ /л	172000	19400	2780	1170	540	4000	1900
БПК ₅ , мг О ₂ /л	123000	9400	52	9	158	111	14
Аммонийный N, мг/л	3965	4200	197	11	56	292	340
Хлорид, мг/л	9100	6500	11 300	6900	5700	6200	4100
Хром, мг/л	0.41	1.3	0.14	0.04	0.03	0.21	0.09
Никель, мг/л	2.10	0.45	0.23	0.71	0.16	0.40	0.09
Медь, мг/л	1.41	0.33	0.71	0.80	0.28	0.52	0.18
Цинк, мг/л	102	0.56	3.4	1.0	0.22	1.6	1.2

Характеристики фильтратов с полигонов, где захоронены продукты механической обработки и биологической обработки

В работе [19] изучены образцы фильтрата с полигонов ЕС, куда поступали механически отсортированные органические остатки (МСОО) и отходы механико-биологической обработки (СО). МСОО – это мелкая фракция (40 или 100 мм) остатков процесса механической сортировки, которая не может быть повторно использована или переработана. Фильтраты из отходов МСОО имеют очень высокий потенциал загрязнения, но дальнейшая биологическая обработка этих отходов позволяет избежать пика ацетогенной фазы разложения и производить фильтраты аналогичные или более слабые, чем на обычных полигонах в метаногенной стадии разложения отходов. Эффективные процессы МБО также могут значительно снизить концентрацию органических загрязнителей и аммонийного N в фильтратах.

Отмечается, что сведения по качеству фильтрата для монополигонов СО ограничены, поскольку обычно СО захоранивают совместно в различных пропорциях с необработанными ТКО, МСОО или коммерческими и промышленными отходами. Наиболее вероятно совместное удаление СО с ТКО или МСОО до тех пор, пока не станет доступной значительная специальная инфраструктура для СО, по крайней мере, на местном уровне.

В табл. 2 содержатся основные сводные данные, собранные в [19] из опубликованных источников в странах ЕС, для фильтратов из МСОО, либо захороненных без обработки, либо предварительно компостируемых различными способами.

Результаты типичны для многих других исследований и демонстрируют: а) очень высокую активность фильтратов из необработанных МСОО при захоронении на полигоне; б) улучшение качества фильтрата, достигаемое обработкой отходов компостированием в различной степени, которое способно исключить появление начальных активных органических фильтратов, образующихся во время ацетогенной стадии разложения, и способствовать более быстрому формированию метаногенных условий.

Очевидно, что достигнутая степень компостирования и эффективность отдельных процессов не могут быть определены просто на основании продолжительности интенсивного и повторного компостирования, выполняемого в каждом месте. Например, на одном объекте, включенном в табл. 2, применялось только 2 недели интенсивного и еще 1 неделя повторного компостирования, но на практике это обеспечило существенное улучшение качества фильтрата.

Основные выводы из этих и других опубликованных исследований фильтратов из захороненных СО заключаются в следующем [19]:

- МСОО могут производить фильтраты с более высоким потенциалом загрязнения, чем фильтраты с обычных полигонов в ацетогенной или метаногенной стадии разложения отходов;
- компостирование таких отходов может снизить потенциал органического загрязнения со стороны как фильтрата, так и свалочного газа, благодаря предотвращению пика ацетогенной фазы разложения;
- концентрации аммонийного N в фильтратах СО могут быть схожими или значительно ниже, чем в фильтратах с обычных полигонов в метано-

Таблица 3. Общее описание категорий участков полигонов, с которых получены образцы фильтратов СО [19]

Тип поступающих отходов	Молодые отходы (<5 лет)	Старые отходы (>5 лет)	Диапазон исторических данных ^а
МСОО	Нет образцов ^б	Образец 1	14–23 лет
>50% СО ^в	Нет образцов	Образец 4 Образец 2	5–27 лет 10–18 лет
>90% СО	Образец 7 Образец 6 Образец 5 Образец 3		н.д. 0–3 года н.д. н.д.

^а Временной диапазон исторических данных о качестве фильтрата, доступных для точки опробования. Не всегда охватывает период до настоящего времени. Диапазон представляют собой период с того момента, как на этом участке началось захоронение отходов; н.д. – данные недоступны.

^б Образцы фильтрата из недавно размещенных МСОО не получены, в первую очередь потому, что в последние годы редко использовались полигоны для прямого захоронения необработанных МСОО.

^в Участки, на которые поступает >50%, но <90% СО. Образец 4 – с участка, получавшего 80% СО, и образец 2 – с участка, получавшего 50–60% СО.

генной стадии, т.е. повышается вероятность того, что во время компостирования может происходить, в разной степени, процесс удаления или истощения азота;

– полигоны, принимающие СО, будут представлять риск для подземных вод аналогичным обычным полигонам ТКО, которые стали метаногенными, и, вероятно, потребуются аналогичный период времени, прежде чем отпадет необходимость активного управления полигоном и обработки фильтрата.

Состав фильтратов на полигонах отходов ЕС, содержащих СО

Авторы [19] провели также собственные исследования образцов фильтрата на полигонах отходов ЕС, содержащих МСОО, в том числе компостированные. Образцы были получены в ходе двух отдельных посещений, в течение февраля и июля 2002 г. Во всех случаях образцы фильтратов отбирались из скважин, отстойников или трубопроводов, которые часто и регулярно прокачивались, чтобы избежать опробования застойных фильтратов. Ни один образец не был отфильтрован и не отстаивался каким-либо образом. Цель состояла в том, чтобы представить, насколько это возможно, общее качество фильтрата, который может быть разгружен с такого участка. На практике уровни взвешенных веществ были относительно низкими во всех образцах.

Категории участков, с которых были получены образцы фильтрата, представлены в табл. 3. В таблице обозначены образцы, отобранные с разных участков, а также указан временной диапазон исторических данных по основной химии фильтратов в каждом месте, где был получен образец.

Аналитические результаты для санитарных параметров и металлов представлены в табл. 4. Результаты подтверждают, что захоронение необработанных отходов МСОО, которые, как правило, включают в себя наиболее разлагаемые фракции ТКО, может привести к образованию высокоактивных фильтратов на некоторых участках полигона. Концентрации аммонийного N в диапазоне 4000–6000 мг/л являются типичными для фильтратов с таких участков [19].

Полученные с различных полигонов репрезентативные образцы фильтрата продемонстрировали, что при применении эффективных современных процессов компостирования захоронение обработанных МСОО может привести к значительному снижению их биологической активности и, как следствие, к образованию более стабильных и менее активных фильтратов. Значения БПК₅ могут быть ниже 10 мг О₂/л даже в фильтратах из отходов, захороненных всего несколько месяцев или лет назад. Концентрации аммонийного N могут быть такими же, как и в коммунальных сточных водах (<40 мг/л) и даже < 5 мг/л на предприятиях, очень успешно проводящих компостирование. Влияние нитрификации/денитрификации, включения в стабильные органические фракции, возможно, связанного с повышенными значениями “жесткой” ХПК (не биоразлагаемого ОВ), и других процессов требуют дальнейшего изучения.

Влияние процессов компостирования на последующее выделение аммонийного N с фильтратами из захороненного продукта очевидно [19]. В табл. 4 видно, что в фильтратах из отходов, претерпевших более интенсивную МБО, отношение аммонийного N к хлориду может резко снижаться. Степень, в которой происходит удаление азота во время самого процесса компостирова-

Таблица 4. Результаты для санитарных параметров и металлов в фильтрах полигонов отходов ЕС, отобранных в ходе исследования [19]

Поступление отходов	МСОО	Компостированные МСОО, различные источники					
Процессы компостирования	Отсутствуют	Пассивные штабели		Переваливаемые штабели		Контейнер	Контейнер + штабели
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Период компостирования (нед)							
Интенсивное	0	0	0	0	0	16	2
Добавочное	0	12	30	25	8	0	30
Компонент							
ХПК	15590	582	4670	228	1620	869	1020
БПК ₂₀	7840	>157	843	82	130	59	24
БПК ₅	4240	46	202	3	35	6	3
Общий органический С	4694	180	1480	78	543	308	340
Жирные кислоты (как С)	707	<20	<10	<20	<10	<10	<10
Аммонийный N	4024	195	1130	286	197	34.2	1.8
Окисленный N	<1	10.3	<1	16.1	<1	7.3	5.0
Фосфат (P)	8.2	1.1	12.4	0.3	2.8	0.4	0.3
Сульфат (SO ₄)	423	433	117	18	449	414	878
Хлорид	6000	612	2270	384	2290	901	1090
Отношение NH ₄ -N/Cl	0.671	0.319	0.498	0.745	0.086	0.038	0.002
ЭП	39400	4960	14 000	3210	9540	4860	5900
Щелочность	1740	879	6120	1100	2010	1670	895
pH	8.3	8.1	8.3	7.9	7.9	8.4	8.5
Натрий	4080	509	1520	419	1250	622	789
Магний	77	91	88	47	104	64	67
Калий	1310	328	728	211	777	393	387
Кальций	27	122	176	84	329	232	255
Хром	13100	110	870	<50	<250	<250	<250
Марганец	380	460	1380	320	2940	1450	1610
Железо	4310	960	19 500	1050	13 900	2590	1310
Никель	<100	30	210	<10	<50	<50	<50
Медь	325	22	374	6	89	55	152
Цинк	174	115	1032	<5	232	225	705
Кадмий	<60	<6	<30	<6	<30	<30	<30
Свинец	<500	<50	<250	<150	<250	<250	<250
Мышьяк	<50	18	61	<10	<10	<1	<10
Ртуть	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1

Примечание. ХПК и БПК в мгО₂/л; TM и железо в мкг/л; щелочность в мг/л СаСО₃, ЭП (электрическая проводимость) в мкСм/см, pH и отношение NH₄-N/Cl – безразмерные. Все остальные результаты приведены в мг/л.

ния, пока не установлена. Также неясно, в какой степени компостирование способно минерализовать азотные соединения до нитратов, которые впоследствии превращаются в газообразный азот на бескислородном анаэробном полигоне.

Однако в фильтрах даже после самых лучших процессов компостирования при МБО, исследованных и опробованных, были обнаружены высокие значения “жесткой” ХПК. Обычно они находятся в диапазоне 1000–4000 мгО₂/л и часто

Таблица 5. Исходные данные для диапазонов концентраций санитарных параметров и металлов в фильтрах из захороненных отходов МСОО и СО [19]

Степень компостирования:	Нет		Высокая		Низкая—средняя
Стадия при опробовании:	Ацетогенная	Метаногенная	Начальная	Позже	Общий диапазон
рН	6	8	7.5	8	7.5–8.5
ЭП	40000	40000	6000	10000	10000–20000
ХПК	150000	10000	2000	1500	1000–5000
БПК ₅	100000	4000	50	30	20–200
Общий органический С	50000	4000	500	500	500–2000
Хлорид	8000	6000	1000	2000	4000–8000
Сульфат (как SO ₄)	1000	400	500	500	1000–5000
Фосфат (как Р)	10	20	0.5	3.0	1.0–15
Щелочность (как CaCO ₃)	20000	18000	1000	2000	2000–6000
Аммонийный N	4000	4000	30	200	50–1000
Общий N по Кьельдалю	4200	4200	40	–	100–1300
Общий окисленный N	<1	<1	5	<1	<1
Натрий	4000	4000	800	1200	2000–4000
Магний	1000	100	60	100	100–400
Калий	2000	2000	400	800	1000–2000
Кальций	6000	50	250	300	100–800
Хром	0.6	5	0.05	0.1	0.1–0.5
Марганец	1.0	0.5	2	3	1–2
Железо	300	5	2	10	5–20
Никель	1	0.5	0.1	0.1	0.1–0.7
Медь	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2–0.5
Цинк	10	0.5	0.5	0.2	0.5–3.0
Кадмий	1	<0.001	0.003	0.003	0.005–0.1
Свинец	0.3	<0.1	0.02	0.04	0.1–0.4
Мышьяк	0.04	0.1	0.004	0.006	0.01–0.1
Ртуть	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001–0.01

Примечание. Все результаты приведены в мг/л, кроме значения рН, ЭП (мкСм/см), ХПК и БПК (мг O₂/л). Результаты представляют собой типичные значения, полученные из ряда исходных данных. Начальная стадия для фильтратов из отходов с высоким уровнем предварительной МБО обычно составляет до 2 или 3 лет.

выше, чем для полигонов, находящихся в метаногенной стадии, несмотря на значения БПК, которые часто составляют менее 100 мг O₂/л. Остается определить, сколько лет или десятилетий такие фильтраты будут по-прежнему образовываться на полигонах, содержащих СО, подвергнутые современным процессам компостирования [19].

Подготовлена обобщенная таблица исходных данных по концентрациям санитарных параметров и металлов в фильтрах из МСОО и СО (табл. 5). Эти значения могут использоваться в качестве общей базы данных для оценки рисков, связанных с подземными водами, и в качестве инструмента, позволяющего разработать соот-

ветствующие схемы управления фильтратом на полигонах, принимающих СО.

Для сравнения в [19] приводятся данные о составе фильтратов с крупнейших полигонов обычных ТКО Великобритании, находящихся в метаногенной стадии разложения отходов (не показаны). По этим данным и из табл. 5 можно заключить, что по сравнению с фильтрами полигонов обычных ТКО фильтраты СО высокой степени переработки характеризуются низкими значениями ХПК и БПК, концентрации NH₄–N. Содержание Ni ниже, а Cu, Zn и Cd выше, но примерно того же порядка. Таким образом, СО не

представляют собой опасности при захоронении на полигоне.

РАСТВОРЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД КАК ПРИБЛИЖЕННЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СО

РОУ фильтрата из компостируемых отходов состоит из различных частей труднорастворимого органического вещества. В зависимости от возраста в фильтратах отходов наблюдается различное распределение фракций с высокой и низкой молекулярной массой [9]. Было установлено, что комплексы с РОУ объясняют наблюдаемые концентрации Pb и Cu в подземных водах, загрязненных фильтратом. Аналогичные результаты получены для Ni и Zn, а также Cd. Было показано, что в почве органический материал имел в 6–13 раз большую сорбционную способность для Cd, Cu и Zn, чем минеральные компоненты почвы [22].

Многие авторы изучали высвобождение ЗВ из богатых органическим веществом отходов (обычно с помощью статических тестов выщелачивания и методов последовательной экстракции), и были получены различные результаты, поскольку существует несколько переменных факторов, влияющих на выщелачивание. Это происхождение биоразлагаемых отходов, тип процесса, используемого для их биостабилизации, исходное содержание металлов и органических веществ, условия pH и т.д. Важный и общий вывод, сделанный в этих исследованиях, заключался в том, что помимо pH, который влияет на растворимость ТМ в матрицах, богатых органическим веществом, ключевым фактором в переносе неорганических компонентов в водную фазу является образование растворимых и нерастворимых комплексов с органическим веществом [15].

Результаты статических и динамических тестов

В последние несколько десятилетий для определения способности отходов к выщелачиванию использовались различные лабораторные и натурные эксперименты в зависимости от целей исследования и других факторов (экономических, временных ограничений и т.д.). Лабораторные тесты позволяют выявить закономерности процессов выщелачивания, а крупномасштабные реакторы и экспериментальные секции полигонов дают более близкие к реальным условиям количественные характеристики. Самый простой, быстрый и наиболее часто используемый тест – статический тест выщелачивания. Тем не менее разовые статические тесты дают представление о выщелачиваемости металла в конкретных экспериментальных условиях, но не позволяют экстраполировать его долгосрочное поведение. Такие

тесты обычно используются как простой инструмент для проверки соответствия нормативам или контроля качества.

В настоящее время для моделирования в лаборатории потока воды через материал и эволюции ЗВ в фильтрате в течение длительного периода времени более подходящими считаются инфильтрационные тесты с колонками. Это обусловлено главным образом различиями в условиях перемешивания и разбавления в двух указанных тестах, поскольку появление ЗВ в жидкости зависит не только от его *общего* количества, присутствующего в вымываемом твердом материале, но также от *доступного* количества и кинетики выщелачивания. Несмотря на то что доступное количество компонента обычно оценивается с помощью статического теста выщелачивания, информация, собранная таким образом, является лишь частичной, так как сведения о кинетике высвобождения отсутствуют. С другой стороны, и тесты с колонкой, и статические тесты выщелачивания требуют уменьшения размера частиц материала, что приводит к завышению оценки загрязнения фильтрата из-за увеличения контактной поверхности [17]. Несмотря на это, оба теста используются для установления экологических нормативов, включая, например, ограничения на допуск отходов на полигоны [11].

Комбинация статических тестов выщелачивания и тестов с колонкой была проведена, например, в работе [18]. Образцы СО были отобраны в точке разгрузки конвейерной ленты из установки вторичной переработки в течение трех различных кампаний в течение 2013 г. Эти образцы обозначены СО1 (февраль), СО2 (апрель) и СО3 (ноябрь). Состав образцов приведен в [5, 18]. В табл. 6 показано среднее содержание компонентов, измеренное в элюатах *статических тестов выщелачивания* ($L/S = 10$ л/кг), проведенных на проанализированных образцах СО, в виде отношения высвободившейся в элюат массы компонента к массе исходного образца.

По результатам, представленным в табл. 6, можно заметить, что, хотя образцы СО имеют относительно высокое содержание ТМ, только небольшое количество металлов фактически выщелачивалось в условиях экспериментов (естественный pH, температура окружающей среды) и, следовательно, было доступно в окружающей среде. Например, для СО1 общее содержание Cr составляло 18.8 мг/кг СВ, тогда как выщелоченный Cr, определенный в статическом тесте, составлял 0.47 мг/кг СВ, что соответствует очень низкому проценту высвобождения (2.5%). Относительно низкая доступность, наблюдаемая для различных металлов, по-видимому, связана с процессом аэробного компостирования, который может усилить комплексование металлов в твер-

Таблица 6. Результаты статических тестов выщелачивания, проведенных с раствором 0.001 М CaCl₂ на образцах СО (среднее значение выделившейся в раствор массы компонента к массе образца ± стандартное отклонение) [18]

Параметр	СО1	СО2	СО3
pH	6.5	6.8	7
РОУ (г/кг СВ)	25.7 ± 0.9	16.2 ± 0.3	14.1 ± 0.6
Cl ⁻ (г/кг СВ)	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.2	5.3 ± 0.3
<i>Макроэлементы (г/кг СВ)</i>			
Al	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00
Ca	7.8 ± 0.3	6.0 ± 0.8	4.5 ± 0.1
Fe	0.05 ± 0.00	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.00
K	2.6 ± 0.0	3.8 ± 0.5	2.5 ± 0.1
Mg	0.7 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.0
Na	3.0 ± 0.0	3.8 ± 0.0	2.9 ± 0.1
<i>Микроэлементы (мг/кг СВ)</i>			
Ba	7.8 ± 1.2	18.2 ± 3.8	10.8 ± 0.4
Co	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.10 ± 0.04
Cr	0.47 ± 0.09	0.81 ± 0.07	0.48 ± 0.02
Cu	5.03 ± 0.05	5.91 ± 0.45	3.68 ± 0.13
Li	0.29 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.08 ± 0.04
Mn	15.0 ± 0.4	0.2 ± 0.5	4.9 ± 0.2
Mo	0.42 ± 0.10	0.33 ± 0.06	0.24 ± 0.01
Ni	2.2 ± 0.1	2.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1
Pb	3.4 ± 0.2	3.3 ± 0.4	1.1 ± 0.0
V	0.16 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.18 ± 0.01
Zn	37.8 ± 1.1	45.4 ± 4.6	25.0 ± 0.9

дой матрице. Фактически широко признано, что растворимость и биодоступность большинства металлов снижаются в ходе развития биологического процесса, поскольку они могут быть прочно связаны с остаточным органическим материалом в более устойчивой форме [18].

Чтобы оценить влияние отношения *L/S* на высвобождение ЗВ, были проведены *инфильтрационные тесты с колонкой* с восходящим потоком. На рис. 1 показано совокупное высвобождение массы компонента (мг/кг СВ образца) в раствор (как функция отношения *L/S* для РОУ и ТМ), наблюдаемое в различных тестах с колонкой, а также представлены общее содержание (линии) и результаты статических тестов выщелачивания, проведенных с раствором 0.001 М CaCl₂ (символы -, +, ×, *L/S* = 10 л/кг). Хотя были определены многие элементы, для краткости внимание было сосредоточено на выщелачивании РОУ, Со, Сг, Cu, Mg, Ni, Pb, V и Zn, поскольку они показали наиболее значимые результаты.

По рис. 1 можно заметить, что, даже если СО являются неоднородным материалом, тенденции высвобождения массы компонента, полученные

в результате тестов с колонкой для различных образцов СО, весьма схожи. Это показывает, с одной стороны, аналогичное поведение образцов, отобранных в разных кампаниях, а с другой стороны, хорошую воспроизводимость тестов с колонкой и согласованность данных по выщелачиванию. Единственные исключения представлены Со и Pb (в меньшей степени Cu и Zn), которые показали более широкий разброс, предположительно из-за различий в составе образцов СО.

Тенденции, представленные на рис. 1, также показывают, что совокупное высвобождение компонентов намного ниже общего содержания. А именно, при сравнении общего высвобождения каждого металла, полученного в тестах с колонкой, с общим содержанием в образце, очевидно, что в подвижное состояние переходит лишь небольшое количество этих металлов, по крайней мере, если условия окружающей среды (рН, температура) аналогичны тестируемому. Фактически, процент высвобождения составлял около 11–13% для РОУ, 7–11% для Zn, 2–5% для Сг и Cu и <1% для Pb и V. Наибольшая подвижность наблюдалась для Ni и Со с высвобождением до 15–

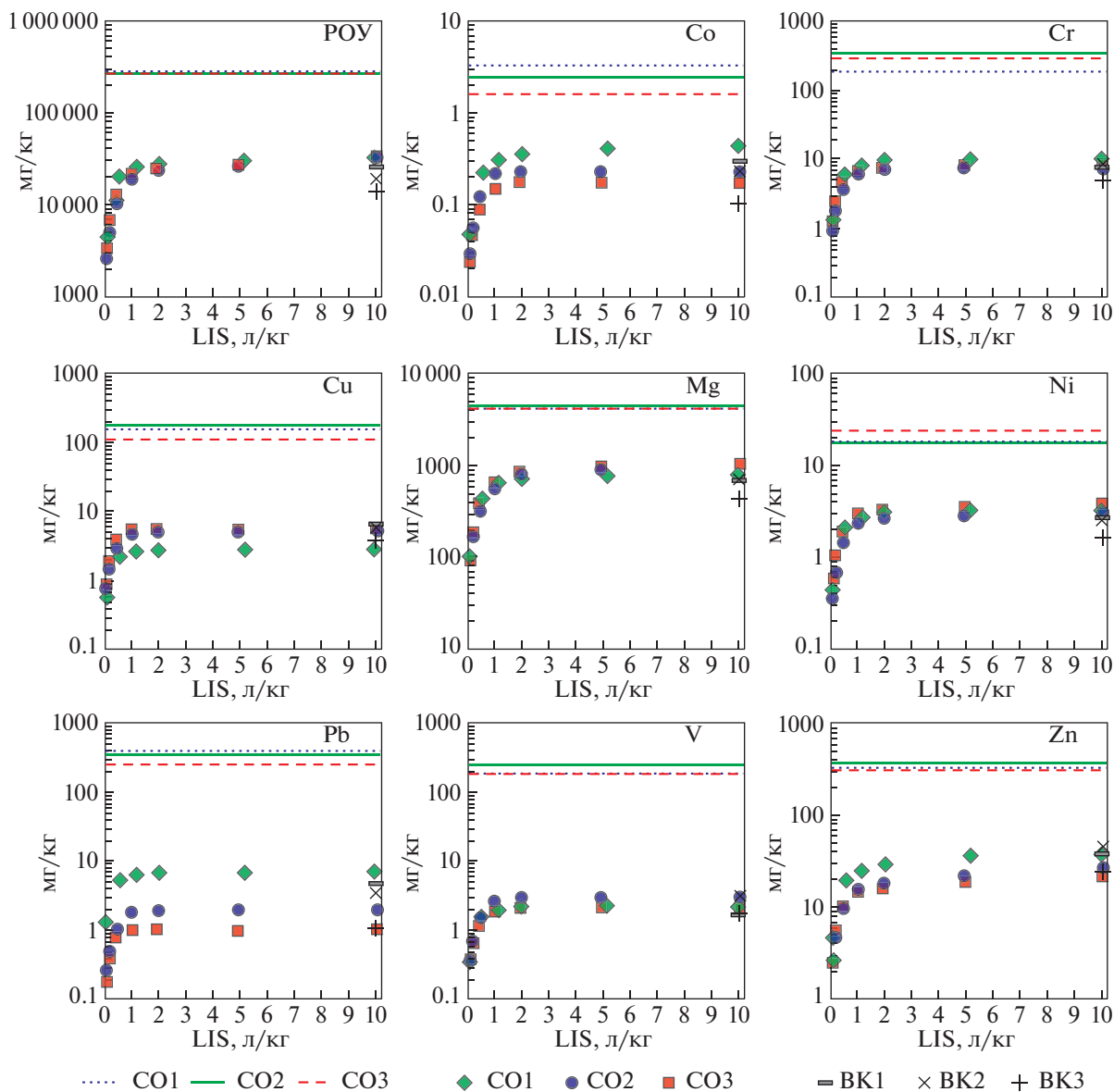


Рис. 1. Общее содержание (линии, CO1, CO2, CO3) и совокупное высвобождение элементов в тестах с колонкой (символы CO1, CO2 и CO3). Символы BK1, BK2, BK3 показывают высвобождение компонентов, определенное в ходе серийных тестов выщелачивания, проведенных с раствором 0.001 M CaCl₂ [18].

19% и 9–13% соответственно. Кроме того, по рис. 1 можно также заметить, что совокупные концентрации POY, Co, Cr, Mg и Ni, полученные в конце тестов с колонкой (соответствующие отношению L/S , равному 10 л/кг), явно выше, чем те, которые получены в статических тестах выщелачивания (при том же L/S).

Это означает, что, вероятно, статический тест может недооценить фактическое высвобождение ЗВ из этого типа отходов. Такой результат может быть связан с большей продолжительностью эксперимента с колонкой по сравнению со статическим тестом (2–3 нед вместо 24 ч). Более того, при динамическом тесте с колонкой происходит

постоянное обновление выщелачивающего раствора, которое поддерживает движущую силу выщелачивания [18].

Корреляции концентраций металлов с POY

Результаты построения в [18] профилей pH и концентраций POY Co, Cr и V в растворе как функций отношения L/S (не показаны) позволили отметить, что профили элюирования Co, Cr и V следовали тенденции очень сходной с тенденцией, наблюдаемой для POY. То есть в этом конкретном случае подвижность этих металлов, вероятно, будет больше зависеть от содержания POY,

чем от рН. Фактически во время всех тестов с колонкой рН образца показывал небольшие изменения по сравнению с исходным значением рН этих материалов (например, с рН, определенным в статическом тесте и представленным в табл. 6). Зафиксированные во время тестов с колонкой значения рН были очень близки к исходным значениям рН, различия не превышали ± 0.5 единицы. Следовательно, рН не может быть использован для объяснения высвобождения различных компонентов. Напротив, наблюдается четкое соответствие между концентрациями металлов и РОУ в элюатах, показывая, что высвобождение металлов по существу отражает выщелачивание РОУ. Ранее отмечалось, что существенное влияние на миграционную способность металлов оказывает органическое вещество свалочных отложений [1].

Чтобы проверить гипотезу о связи выщелачивания металлов с РОУ, результаты статических тестов и тестов с колонкой были объединены для получения информации о корреляции между концентрацией металлов и РОУ.

На рис. 2 концентрации Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, V и Zn в элюате представлены как функции измеренного РОУ в тесте с колонкой и в статических тестах. Как видно на этих графиках, наблюдалась сильная линейная корреляция между РОУ и концентрациями металлов ($R^2 > 0.8$), за исключением Pb, который показал меньшую зависимость от РОУ. Эти данные свидетельствуют о том, что указанные элементы в основном высвобождались в виде органических соединений из-за образования комплексов ТМ с растворенными органическими веществами [18]. Отметим, что в исследовании [16] среди показанных на рис. 2 микроэлементов для Pb наблюдался наибольший захват минеральными коллоидами ($> 70\%$ – концентрация микроэлемента в неочищенном фильтрате по сравнению с фракцией ниже 1 кДа).

Фактически широко признано, что в богатых органическими веществами материалах, таких как осадок сточных вод и биоотходы, РОУ является одним из ключевых факторов, контролирующих высвобождение ТМ (особенно Cu, Cr, Ni и Zn), благодаря их высокой растворимости и способности к образованию устойчивых растворимых органических комплексов. Например, авторы [7] исследовали подвижность ТМ в осадке сточных вод и показали, что Ni и Cu легко выщелачивались и сильно коррелировали с РОУ, тогда как Zn имел тенденцию адсорбироваться твердой фазой. В работе [24] была обнаружена сильная положительная корреляция между РОУ и Cr. Авторы [6] показали, что повышение концентрации РОУ в почвах, удобренных осадком сточных вод, приводит к увеличению доступности Cr и Zn. Был сделан вывод, что РОУ оказывает значительное

влияние на подвижность ТМ и, вероятно, конкурирует с твердыми поверхностями за их адсорбцию, что приводит к более высоким концентрациям металлов в растворе. Проводя эксперименты с колонкой с загрязненной почвой, авторы [23] наблюдали, что увеличение подвижности Cu управляется РОУ, тогда как подвижность Zn в основном определяется Ca и в меньшей степени РОУ. Результаты, представленные в [8], показали высокое сродство Cu, Ni и Pb к РОУ из-за образования сложных органических соединений. Эти результаты подтверждают существование сильной линейной зависимости между указанными элементами и растворимостью органического вещества, особенно при $pH > 6$.

Следовательно, полученные результаты (см. рис. 2) согласуются с вышеупомянутыми исследованиями богатых органическими веществами материалов. Основываясь на этих результатах, можно предположить, что концентрации металлов изменяются пропорционально РОУ. Высвобождение металла может быть промоделировано как функция РОУ через коэффициент пропорциональности ($K_{РОУ, Me}$) между металлом (Me) и РОУ:

$$[Me] = K_{РОУ, Me} \times [РОУ]. \quad (1)$$

Коэффициент $K_{РОУ, Me}$ был рассчитан для каждого металла путем интерполяции всех данных, полученных в результате тестов серии и с колонкой, выполненных на образцах СО (48 образцов). Полученные значения $K_{РОУ, Me}$ вместе с коэффициентами детерминации (R^2) также показаны на рис. 2 [18].

Аналогичные результаты представлены в работе [13] с более широким набором СО (табл. 7). Используемые данные относятся к образцам компостирования исходных разделенных органических отходов и к СО из остаточных смешанных ТКО. Кроме того, включены результаты тестов с инфильтрационной колонкой с отходами, отобранными в конце их биологической стабилизационной обработки на предприятии МБО (продолжительностью 28 сут) и подвергнутыми дальнейшему этапу выдерживания, продолжавшемуся 6 мес. Это расширило набор данных, благодаря анализу обработанных богатых органическими веществами отходов с разной степенью биологической стабилизации.

Представленные результаты могут означать, что в тех случаях, когда наблюдается сильная корреляция высвобождения металла с РОУ, практически весь металл в растворе закомплексован РОУ. Аналогичный вывод был сделан в работе [3] на основе анализа химического состава фильтрата Воронежского полигона ТКО (возраст 5 лет, стадия ацидофикации). Расчеты позволили сделать предположение о полной закомплексованности ионов металлов в фильтрате этого полигона.

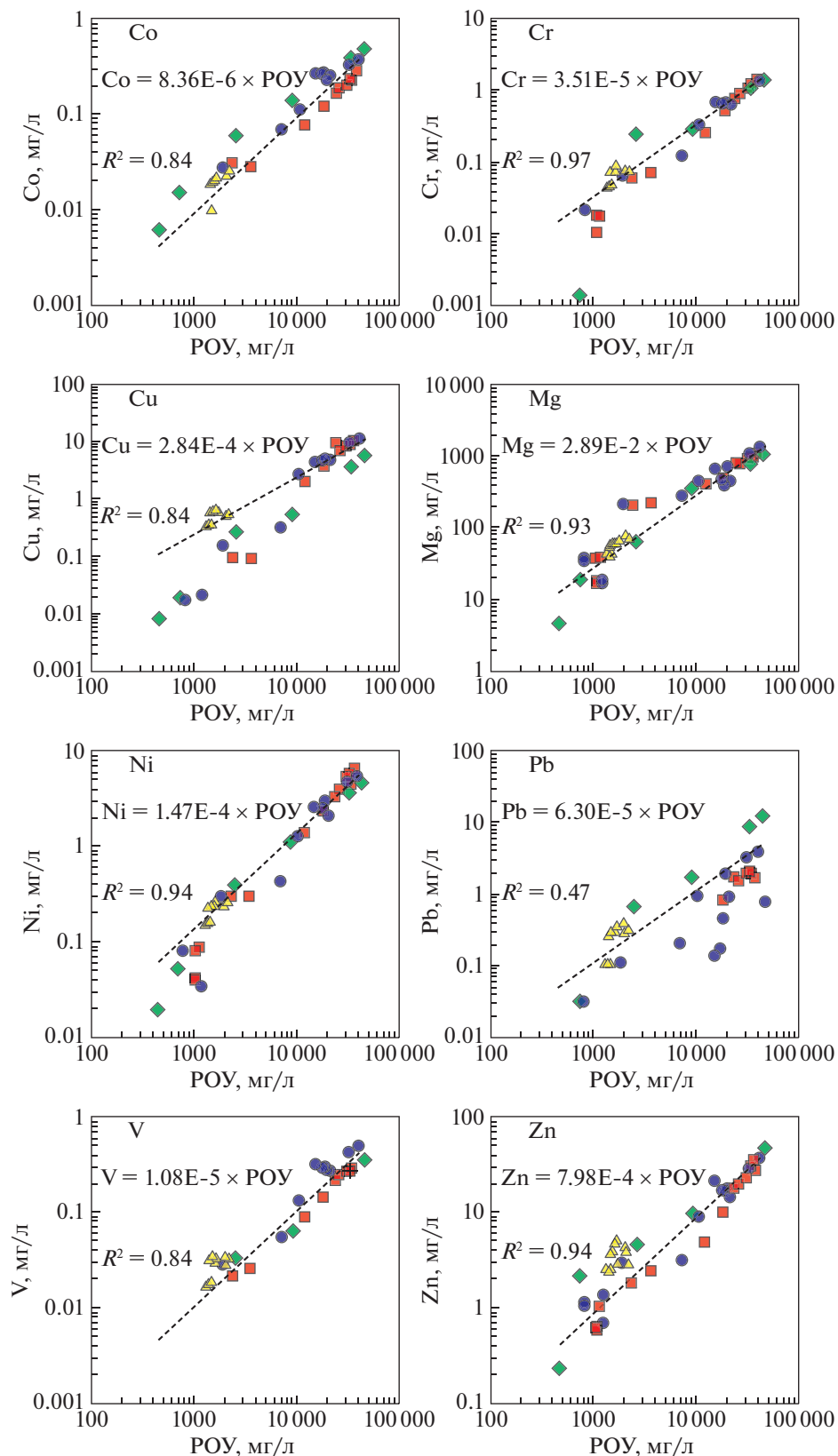


Рис. 2. Корреляция между концентрациями POY и Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, V и Zn в тестах с колонкой (символы как на рис. 1) и в статических тестах (треугольники). Пунктирные линии представляют линии регрессии, предполагающие нулевое значение для точки пересечения (см. уравнение (1)) [18].

Таблица 7. Статистика эмпирического коэффициента пропорциональности между металлом и РОУ ($K_{РОУ, Me}$) [13]

Характеристика	Al	Ba	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Число образцов	106	117	131	130	83	133	126	97	135
25-й процентиль	4.0E-04	8.2E-05	2.6E-05	1.5E-04	7.7E-06	5.5E-05	5.5E-05	9.2E-06	5.6E-04
Медиана (50-й процентиль)	9.1E-04	1.5E-04	6.9E-05	2.9E-04	2.1E-05	1.7E-04	1.4E-04	2.4E-05	8.8E-04
75-й процентиль	1.8E-03	3.7E-04	1.2E-04	5.7E-04	8.1E-05	3.7E-04	2.8E-04	3.6E-05	1.1E-03

**АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ ЗВ ИЗ СО
МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ
И ВОЗМОЖНОСТИ ЗАХОРОНЕНИЯ СО**

Были выявлены взаимосвязи параметров, определяющих потенциальные эмиссии из двух видов СО из Германии и Швеции (см. выше табл. 1) [22]. Значения параметров, полученные в результате анализа общего содержания и характеристик фильтрата М1 (Германия), были проанализированы статистически методом главных компонент (РСА). Это многомерный статистический метод, который позволяет уменьшить избыточность в данных. Полученный преобразованный набор данных преимущественно имеет меньшую размерность без потери большей части исходной информации, содержащейся во входных данных.

РСА для М1 привел к трем главным компонентам, объясняющим 72, 18 и 9% дисперсии исходных данных соответственно. На так называемом графике нагрузок отображается ковариация переменных (рис. 3, отдельно на рис. 4 в увеличенном масштабе показана левая центральная часть рис. 3). Параметры стабилизации АТ₄ и ВР₂₁ находятся в той же четверти, что и ХПК, РОУ, БПК₅, и близки к ним (см. рис. 4). РОУ, БПК₅ и ВР₂₁ перекрываются и, таким образом, демонстрируют почти одинаковую дисперсию. Это означает, что параметры РОУ, БПК₅ и ВР₂₁ могут использоваться как взаимозаменяемые.

Растворимые Pb, Zn и, в меньшей степени, Cr на графике нагрузок фильтрата расположены близко к РОУ, что указывает на ковариацию этих параметров. Cd и Cu в фильтрате имеют разные нагрузки, особенно во втором главном компоненте, и находятся в нижней левой четверти.

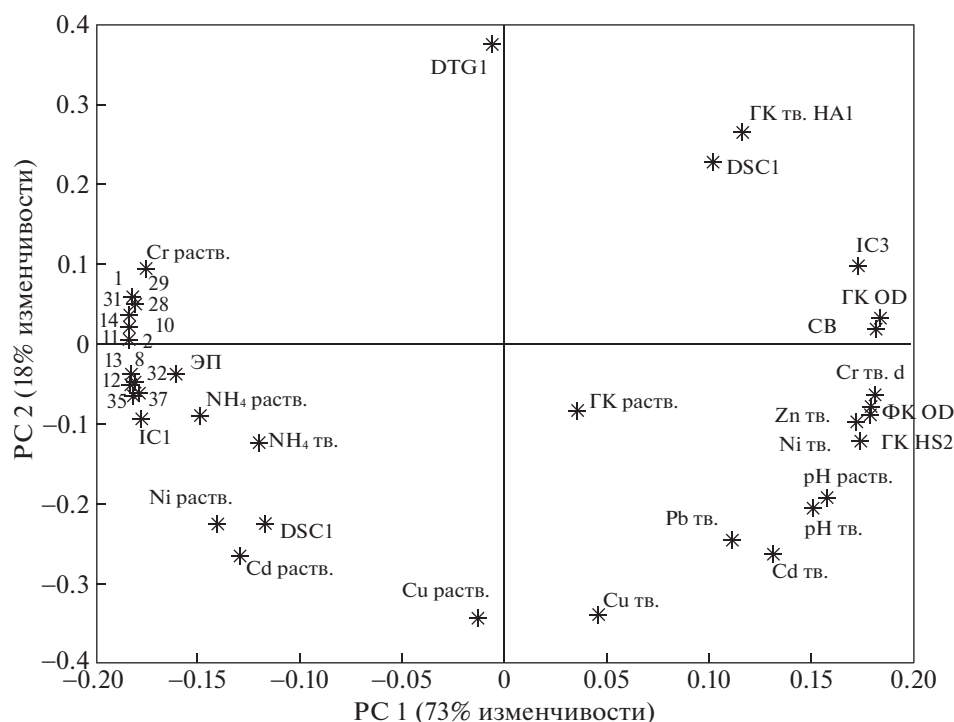


Рис. 3. График нагрузок PCA на материале М1 [22]. DTG1, DSC1, DSC3, IC1, IC3 – результаты термических анализов, OD, HA1, HS2 – методы анализа гумусовых веществ.

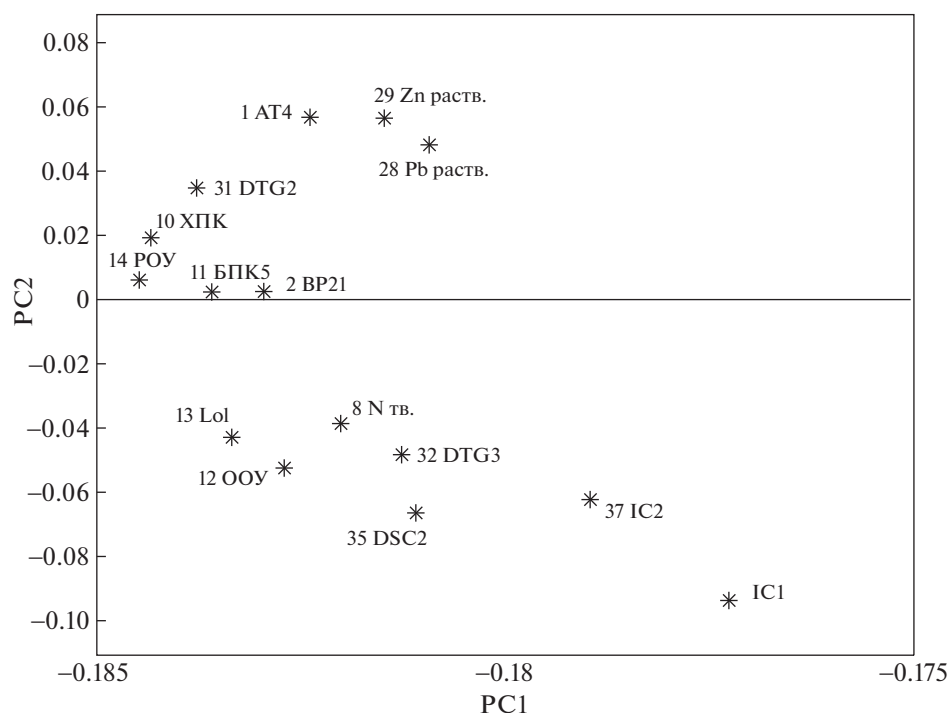


Рис. 4. Увеличенная часть графика с рис. 3 [22]. DTG2, DTG3, DSC2, IC1, IC2 – результаты термических анализов.

Общий органический углерод (ООУ) и потери при прокаливании (LoI) перекрываются и создают отдельный кластер. Все нагрузки твердых фаз ТМ существенно отличаются от их соответствующих концентраций в фильтрате (противоположные знаки внутри первого или первого и второго главных компонентов).

Концентрация ГК имеет положение на графике нагрузок вблизи Zn, Cr и Ni для твердых фаз и, в меньшей степени, даже для Cd, Pb и Cu. Это позволяет предположить возможное сродство этих ТМ к твердым ГК [22]. Отметим, что авторы [10] обнаружили, что повышенное содержание ТМ имеет место одновременно с высокой степенью разложения компостов из ТКО.

Что касается измеренных параметров в твердых образцах и образцах фильтрата в работе [22], то М1 после 9 нед биообработки, а также необработанный и биообработанный М2 могут быть захоронены на полигоне для неопасных отходов в Германии (класс II), будучи классифицированы как СО. За исключением потерь при прокаливании и твердого ООУ, биообработанный образец М2 соответствует критериям приемлемости для полигонов класса I и, за дополнительным исключением для Ni в фильтрате, даже для свалок инертных отходов в Германии (класс 0).

Обработанные отходы М2 могут быть захоронены на полигоне для неопасных отходов в Швеции. Из-за ООУ М1 не мог бы быть захоронен в

Швеции после 9 нед биообработки. Однако это могло бы стать возможным после более длительной обработки. Что касается индекса микробного дыхания АТ4, то М1 будет соответствовать ограничениям, установленным ЕС, уже через 6 нед, если вступит в силу норматив 10 мг О₂/г СВ.

Необработанные отходы М2 показывают индекс дыхания уже ниже предельного значения 5 мг О₂/г СВ для Германии, а концентрации РОУ и ТМ ниже предела выщелачивания для Швеции, который должен приниматься на полигонах для инертных отходов. Следовательно, в отношении эмиссии газов и фильтрата, происходящих из органических веществ, предельное значение 3% для инертных отходов и 10% по весу в качестве исключения для органических отходов для неопасных свалок в Швеции не будет достигнуто в случае М2 (для обсуждения предполагается, что М2 либо захоронен, либо использован в качестве покровного слоя поверх неопасной свалки, ниже дренажного слоя в последнем покрытии, и в этом случае фильтрат будет собираться вместе с фильтратом от покрываемых отходов). Отходы М2 можно было бы с ограничениями использовать для строительства даже в Дании, соседней стране с усиленными критериями повторного использования отходов и загрязненной почвы для строительных целей [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия значительную роль в управлении отходами играет их механико-биологическая обработка (МБО) посредством аэробного компостирования и/или анаэробного сбраживания. Продуктом МБО являются биостабилизированные отходы (СО), оказывающие меньшее воздействие на окружающую среду. При этом понимание состава фильтрата является ключевым вопросом для оценки долгосрочного воздействия в случае использования или захоронения СО.

В СО из Германии и Швеции в ходе МБО в фильтрате снижались концентрации почти всех ТМ, за исключением меди. Во время зимнего компостирования ТКО с повышенной стабилизацией отмечалось статистически значимое увеличение экстрагируемых водой Zn, Pb, Cr, Ni и Cd. В фильтратах образцов, подвергнутых более длительной обработке, подвижные гуминовые кислоты составляют большую долю в РОУ.

На примере СО из Италии показаны преимущества предварительной обработки отходов в снижении нагрузки фильтрата аммонийным N. Наиболее тщательно обработанные отходы демонстрируют наименьшие начальные и остаточные потенциальные нагрузки загрязнения. Концентрации аммонийного N в фильтратах СО могут быть аналогичными или значительно ниже, чем у метаногенных фильтратов с обычных полигонов.

На примере исследования образцов фильтратов с различных полигонов ЕС показано, что применение эффективных процессов компостирования СО может способствовать значительному снижению их биологической активности и, как следствие, к образованию более стабильных и менее активных фильтратов. При обширном сравнении фильтратов СО высокой степени переработки с фильтратами полигонов ТКО в Великобритании признано, что СО не представляют особой опасности при захоронении на полигоне.

Однако даже после самых лучших процессов компостирования в некоторых фильтратах были обнаружены высокие значения “жесткой” ХПК (обычно в диапазоне 1000–4000 мг/л, часто более высокие, чем в метаногенных фильтратах, несмотря на значения БПК, которые часто составляют менее 100 мг/л). Остается определить, сколько лет или десятилетий такие фильтраты будут по-прежнему образовываться на полигонах, содержащих СО, подвергнутые современным процессам компостирования.

Представленные диапазоны концентраций санитарных параметров и металлов в фильтратах СО могут использоваться в качестве общей базы данных для оценки рисков, связанных с подземными водами, и в качестве инструмента для раз-

работки схем управления фильтратом на полигонах, которые будут принимать СО.

Исследовано поведение при выщелачивании образцов биологически обработанных отходов, собранных на предприятии МБО в Италии, с применением различных статических тестов и динамических тестов выщелачивания с колонкой с восходящим потоком. Было отмечено, что статический тест, который является методом проверки соответствия нормативам, может недооценивать фактическое высвобождение РОУ и Co, Cr, Mg и Ni из рассмотренного типа отходов. Это может быть связано, с одной стороны, с большей продолжительностью теста с колонкой по сравнению со статическим тестом, с другой стороны — с различными условиями экспериментов, влияющих на выщелачивание металлов (например, непрерывное обновление в колонке выщелачивающего раствора, которое может поддерживать движущую силу выщелачивания). Проведенные на различных образцах СО тесты с колонкой предоставили надежные результаты и полезную информацию о кинетике выщелачивания компонентов, что позволило выделить ключевые параметры, определяющие их подвижность.

По результатам лабораторных тестов сделан важный общий вывод, что помимо pH, который влияет на растворимость ТМ, в матрицах, богатых органическим веществом, роль твердого и растворенного органического вещества можно рассматривать как ключевой фактор в переносе неорганических компонентов в водную фазу через образование растворимых и нерастворимых комплексов. При сравнении профилей элюирования РОУ с профилями некоторых металлов наблюдалось очевидное сходство их поведения при выщелачивании. Это позволило предположить, что РОУ играет ключевую роль в выщелачивании этих металлов, вероятно, из-за его высокой растворимости и его сродства к образованию устойчивых комплексов с металлами. Имела место сильная линейная корреляция ($R^2 > 0.8$) между РОУ и концентрациями многих металлов в элюатах. Путем комбинации результатов статических тестов и тестов инфильтрации в колонках с восходящим потоком получены коэффициенты распределения между металлом и РОУ, специфичные для каждого элемента. Представленные результаты могут означать, что при наличии сильной корреляция высвобождения металла с РОУ, практически весь металл в растворе закомплексован РОУ. Необходимы дальнейшие исследования для лучшего понимания механизмов, управляющих высвобождением металлов, и форм их выщелачивания, например, путем проведения тестов на выщелачивание в зависимости от pH, последовательной экстракции для определения состава металлов, а также фракционирования РОУ.

Анализ показателей выщелачиваемости металлов статистическим методом главных компонентов позволил раскрыть взаимосвязи параметров, определяющих потенциальные эмиссии из двух видов СО из Германии и Швеции. Показано, что параметры РОУ, БПК₅ и ВР₂₁ в наибольшей степени связаны с первым главным компонентом и могут использоваться как взаимозаменяемые. Посредством лабораторных экспериментов определено, что увеличение стабилизации путем компостирования предпочтительно определяется снижением дыхательной активности АТ₄. Также прослеживается тенденция стабилизации фильтратов со снижением ХПК, РОУ и БПК₅. Общее содержание органического углерода менее точно отражает стабилизацию. ООУ и LoI перекрываются и создают отдельный кластер. Все нагрузки твердых фаз ТМ существенно отличаются от их соответствующих концентраций в фильтрате. Концентрация ГК имеет положение на графике нагрузок вблизи твердых фаз Zn, Cr и Ni и, в меньшей степени, Cd, Pb и Cu. Это позволяет предположить возможное сродство этих ТМ к твердым ГК. Подвижность Cr, Ni, Pb и Zn, полученных при статических тестах выщелачивания деионизированной водой, снижалась за счет биобработки материалов, а подвижность Cu однозначно увеличивалась. Анализ фильтратов методом главных компонентов показывает сродство Cu к подвижным ГК или РОУ. Высокое содержание Cr, Zn и Ni в твердой фазе сочетается с высоким содержанием твердых ГК. В меньшей степени это справедливо и для содержания твердых Cd, Cu и Pb. Указанные различия во взаимодействии неподвижных и подвижных ГВ с ТМ требуют дальнейшего внимания, для разработки индивидуальных схем мониторинга отходов МБО и оптимизации процессов обработки для достижения желаемого качества.

Анализ измеренных параметров в твердых образцах и образцах фильтрата из Германии и Швеции показал, что оба рассмотренных образца СО могут быть захоронены на полигоне для неопасных отходов в Германии (класс II). Образец из Германии соответствует критериям приемлемости (за исключением LoI и твердого ООУ) для полигонов класса I и (за дополнительным исключением Ni в фильтрате) даже для свалок инертных отходов в Германии (класс 0). По индексу АТ₄ этот образец будет соответствовать ограничениям, установленным ЕС, уже через 6 нед, если вступит в силу норматив 10 мг О₂/г СВ. Образец из Швеции может быть захоронен на полигоне для неопасных отходов. Этот материал можно было бы с ограничениями использовать для строительства даже в Дании, стране с усиленными критериями повторного использования отходов.

Таким образом, процессы МБО могут снизить как органическую нагрузку, так и концентрации аммонийного N в фильтратах на полигонах, а также общее массовое высвобождение этих и других загрязняющих веществ. Концентрации металлов в фильтрате СО могут быть выше, чем в целом на полигоне, но примерно одного порядка. Необходимо на каждом предприятии МБО регулировать 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 полигонам ТКО, которые стали метаногенными, и, следовательно, потребуются аналогичный период времени, прежде чем отпадет необходимость активного управления полигоном и обработки фильтрата. Прогнозирование продолжительности этого периода на конкретном полигоне требует детальных исследований.

Отдельный интерес представляют проводившиеся в Европе полномасштабные эксперименты по выделению ЗВ из СО: в больших реакторах и экспериментальных секциях полигонов. Результаты этих экспериментов во многом отличаются от полученных в лаборатории. Эти исследования будут рассмотрены в дальнейшем.

Автор благодарит к.х.н. В.С. Путилину за внимание к этой 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. Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И. Роль органического вещества в миграции тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов // Геоэкология. 2005. № 5. С. 411–422.
2. Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И. Аммонийный азот в фильтрате полигонов ТКО: образование, трансформация, долгосрочность загрязнения // Геоэкология. 2021. № 1. С. 3–13.
3. Семин Е.Г., Бекренев А.В., Бекетов А.Ю., Батищев В.В. и др. Специфические особенности вод фильтратов полигонов по захоронению твердых бытовых отходов на примере Воронежского полигона // Городское хозяйство и экология. 1999. № 2. С. 34–59.
4. Тулохонова А.В., Уланова О.В. Оценка жизненного цикла интегрированных систем управления отходами. М.: Академия Естествознания, 2013. URL: <https://www.monographies.ru/ru/book/view?id=267> (дата обращения 17.03.2022).
5. Юганова Т.И. Продукты механико-биологической обработки твердых коммунальных отходов: состав, сравнение биоактивности с захороненными ТКО,

- тяжелые металлы // Геоэкология. 2022. № 3. С. 69–81.
6. *Antoniadis V., Alloway B.J.* The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils // *Environmental Pollution*. 2002. V. 117. № 3. P. 515–521.
 7. *Ashworth D.J., Alloway B.J.* Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: effects on soil sorption behaviour and plant uptake // *Water, Air & Soil Pollution*. 2007. V. 182. № 1–4. P. 187–196.
 8. *Ashworth D.J., Alloway B.J.* Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage sludge-amended soils // *Communications in Soil Science & Plant Analysis*. 2008. V. 39. № 3–4. P. 538–550.
 9. *Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietrolletti M.* Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals // *Environmental Pollution*. 2001. V. 113. № 3. P. 331–339.
 10. *Ciavatta C., Govi M., Simoni A., Sequi P.* Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with municipal solid wastes // *Bioresource Technology*. 1993. V. 43. № 2. P. 147–153.
 11. Council Decision of 19 December 2002 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 p. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003D0033&from=GA> (дата обращения 17.03.2022).
 12. *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.
 13. *Lieto A., Verginelli I., Zingaretti D., Lombardi F.* Total organic carbon as a proxy for metal release from biostabilized wastes // *Environmental Science & Pollution Research International*. 2020. 11 p. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-020-09960-1> (дата обращения 17.03.2022).
 14. *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.
 15. *Lombardi F., Di Lonardo M.C., Lieto A., Sirini P.* Investigating the leaching properties of MBT wastes and composts from aerobic/anaerobic processes // *Revista Ambiente & Água*. 2018. V. 13. № 1. 14 p.
 16. *Matura M., Ettler V., Ježek J., Mihaljevič M., Šebek O., Sýkora V., Klementová M.* Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 183. P. 541–548.
 17. *Molleda A., López A., Cuartas M., Lobo A.* Release of pollutants in MBT landfills: Laboratory versus field // *Chemosphere*. 2020. V. 249. Article 126145.
 18. *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.
 19. *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.
 20. *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.
 21. *Siddiqui A.A., Richards D.J., Powrie W.* Biodegradation and flushing of MBT wastes // *Waste Management*. 2013. V. 33. № 11. P. 2257–2266.
 22. *van Praagh M., Heerenklage J., Smidt E., Modin H., et al.* Potential emissions from two mechanically-biologically pretreated (MBT) wastes // *Waste Management*. 2009. V. 29. № 2. P. 859–868.
 23. *Zhao L.Y.L., Schulin R., Weng L., Nowack B.* Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. № 14. P. 3407–3418.
 24. *Zheng G.D., Gao D., Chen T.B., Luo W.* Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 142. № 1–2. P. 216–221.

LEACHING OF POLLUTANTS OUT OF THE PRODUCTS OF MECHANICAL-BIOLOGICAL TREATMENT OF MUNICIPAL SOLID WASTE: LEACHATE COMPOSITION AND ADMISSIBILITY OF DISPOSAL AT MSW LANDFILLS

T. I. Yuganova^{a,#}

^a *Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences,
Ulanskii per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia*

[#]*E-mail: tigryu@gmail.com*

Parameters of leaching pollutants from the products of mechanical-biological treatment (MBT) of municipal solid waste (MSW) are considered. The evolution of the composition of filtrates during MBT has been studied. Treated waste with fresh and mature MSW was compared. This is important for assessing the risk of groundwater pollution from landfills receiving stabilized waste (SW). The admissibility of SW burial at MSW landfills was analyzed in accordance with the criteria adopted in some European countries. The relationship between leaching of dissolved organic carbon (DOC) and heavy metals (HMs) is considered, and a direct lin-

ear correlation is revealed for several HMs. The indicators of metal leaching were analyzed by the statistical method of principal components to reveal the relationship of parameters that determine potential emissions from SW. The analysis showed that Cu has affinity for mobile humic acids (HAs) or DOC, while Zn, Cr and Ni and, to a lesser extent, Cd, Pb and Cu have affinity for solid HAs. These differences in the interaction of immobile and mobile humic substances with HMs require further attention in order to develop individual schemes for monitoring MBT-waste and optimize treatment processes to achieve the desired quality of SW.

Keywords: municipal solid waste, mechanical-biological treatment, stabilized waste, leaching, leachate composition, organic matter, heavy metals, burial admissibility

REFERENCES

- Galitskaya, I.V., Putilina, V.S., Yuganova, T.I. *Rol' organicheskogo veshchestva v migratsii tyazhelykh metallov na uchastkakh skladirovaniya tverdykh bytovykh otkhodov* [The role of organic matter in the migration of heavy metals in the areas of solid domestic waste storage]. *Geoekologiya*, 2005, no. 5, pp. 411–422. (in Russian)
- Galitskaya, I.V., Putilina, V.S., Yuganova, T.I. *Ammonitnyi azot v fil'trate poligonov TKO: obrazovanie, transformatsiya, dolgosrochnost' zagryazneniya* [Ammonium nitrogen in the leachate of MSW landfills: formation, transformation, and long-term pollution]. *Geoekologiya*, 2021, no. 1, pp. 3–13. (in Russian)
- Semin, E.G., Bekrenev, A.V., Beketov, A.Yu., Batishchev, V.V., et al. *Spetsificheskie osobennosti vod fil'tratov poligonov po zakhoroneniyu tverdykh bytovykh otkhodov na primere Voronezhskogo poligona* [Specific features of landfill leachate for the MSW disposal by the example of the Voronezh landfill]. *Gorodskoe khozyaistvo i ekologiya*, 1999, no. 2, pp. 34–59. (in Russian)
- Tulokhonova, A.V., Ulanova, O.V. *Otsenka zhiznennogo tsykla integrirovannykh sistem upravleniya otkhodami* [Life cycle assessment of integrated waste management systems]. Moscow, Academy of Natural Sciences, 2013. Available at: URL: <https://www.monographies.ru/ru/book/view?id=267> (accessed 17.03.2022). (in Russian)
- Yuganova, T.I. *Produkty mekhaniko-biologicheskoi obrabotki tverdykh kommunal'nykh otkhodov: sostav, sravnenie bioaktivnosti s zakhoronennymi TKO, tyazhelye 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)
- Antoniadis, V., Alloway, B.J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils, *Environmental Pollution*, 2002, vol. 117, no. 3, pp. 515–521.
- Ashworth, D.J., Alloway, B.J. Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: effects on soil sorption behaviour and plant uptake. *Water, Air & Soil Pollution*, 2007, vol. 182, nos. 1–4, pp. 187–196.
- Ashworth, D.J., Alloway, B.J. Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2008, vol. 39, nos. 3–4, pp. 538–550.
- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M., Pietrolletti, M. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 113, no. 3, pp. 331–339.
- Ciavatta, C., Govi, M., Simoni, A., Sequi, P. Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, 1993, vol. 43, no. 2, pp. 147–153.
- Council Decision of 19 December 2002 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 p. Available at: URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003D0033&from=GA> (accessed 17.03.2022).
- 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.
- Lieto, A., Verginelli, I., Zingaretti, D., Lombardi, F. Total organic carbon as a proxy for metal release from biostabilized wastes. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2020. 11 pp. Available at: URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-020-09960-1> (accessed 17.03.2022).
- 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.
- Lombardi, F., Di Lonardo, M.C., Lieto, A., Sirini, P. Investigating the leaching properties of MBT wastes and composts from aerobic/anaerobic processes. *Revista Ambiente & Água*, 2018, vol. 13, no. 1, 14 p.
- Matura, M., Ettler, V., Ježek, J., Mihaljevič, M., Šebek, O., Sýkora, V., Klementová, M. Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 183, pp. 541–548.
- Molleda, A., López, A., Cuartas, M., Lobo, A. Release of pollutants in MBT landfills: Laboratory versus field. *Chemosphere*, 2020, vol. 249, article 126145.
- 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.

19. 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.
20. 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.
21. Siddiqui, A.A., Richards, D.J., Powrie, W. Biodegradation and flushing of MBT wastes. *Waste Management*, 2013, vol. 33, no. 11, pp. 2257–2266.
22. van Praagh, M., Heerenklage, J., Smidt, E., Modin, H., et al. Potential emissions from two mechanically-biologically pretreated (MBT) wastes. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no. 2, pp. 859–868.
23. Zhao, L.Y.L., Schulin, R., Weng, L., Nowack, B. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, no. 14, pp. 3407–3418.
24. Zheng, G.D., Gao, D., Chen, T.B., Luo, W. Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 142, no. 1–2, pp. 216–221.