

Очистка и переработка отходов

УДК 657.471.23:662.767.2

Пухнюк А.Ю.¹, Матвеев Ю.Б.¹, Хубер-Хумер М.²

¹ *Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев*

² *Университет природных ресурсов и прикладных естественных наук (BOKU), Вена, Австрия*

Применение спектральных и термических методов анализа для эколого-энергетической оценки полигонов твердых бытовых отходов

Приведены результаты исследования степени стабилизации образцов твердых бытовых отходов (ТБО) с двух полигонов ТБО Украины спектральными и термическими методами. Проведено сравнение характеристик образцов с украинских, австрийских и немецких полигонов ТБО, а также австрийских образцов отходов, отобранных на разных стадиях механико-биологической обработки. Украинские полигоны различаются между собой степенью реактивности, образцы ТБО с этих полигонов характеризуются повышенной энтальпией по сравнению с австрийскими образцами. Характеристики большинства образцов с полигонов ТБО Украины свидетельствуют о высокой степени стабилизации органического вещества, низком потенциале газообразования. Они соответствуют параметрам старых полигонов ТБО Австрии и Германии. Около 20 % украинских образцов являются более реактивными и могут обладать повышенным остаточным потенциалом газообразования.

Ключевые слова: полигоны твердых бытовых отходов, выбросы, свалочный газ, термический анализ, спектральный анализ.

Наведено результати дослідження ступеня стабілізації зразків твердих побутових відходів (ТПВ) з двох полігонів ТПВ України спектральними та термічними методами. Проведено порівняння характеристик зразків з українських, австрійських та німецьких полігонів ТПВ, а також австрійських відходів, відібраних на різних стадіях механіко-біологічної обробки. Українські полігони відрізняються між собою ступенем реактивності, зразки ТПВ з цих полігонів характеризуються підвищеною ентальпією у порівнянні з австрійськими зразками. Характеристики більшості зразків з полігонів ТПВ України свідчать про високий ступінь стабілізації органічної речовини, низькому потенціалі газоутворення. Вони відповідають параметрам старих полігонів ТПВ Австрії та Німеччини. Близько 20 % українських зразків є більш реактивними та можуть мати підвищений залишковий потенціал газоутворення.

Ключові слова: полігони твердих побутових відходів, викиди, звалищний газ, термічний аналіз, спектральний аналіз.

В последнее десятилетие в странах ЕС проводится политика ужесточения экологических стандартов в сфере обращения с твердыми бытовыми отходами (ТБО). В соответствии с Ди-

рективой ЕС 1999/31/ЕС [1], объем захоронения органических отходов на полигонах ТБО должен быть постепенно значительно сокращен с целью уменьшения и предотвращения загряз-

нения окружающей среды выбросами с полигонов ТБО. Основными источниками долгосрочных эмиссий вредных веществ в атмосферу, почву, грунтовые и поверхностные воды являются биогаз и фильтрат, образующиеся в процессе разложения отходов. Предварительная стабилизация ТБО осуществляется термической и (или) механико-биологической обработкой (МБО), критерии стабилизации устанавливаются законодательством. В связи с этим особое значение приобретает количественная оценка степени стабилизации отходов.

Оценка выбросов метана на полигонах ТБО имеет особое значение не только ввиду его экологической, взрыво- и пожароопасности, но и с учетом его влияния на глобальное потепление. Оценка выбросов метана с полигонов ТБО на уровне страны является одним из требований Киотского протокола (КП) к Рамочной конвенции ООН по изменению климата, а проекты по сокращению выбросов метана могут быть одним из способов выполнения странами своих обязательств по сокращению выбросов парниковых газов (ПГ).

Для сокращения эмиссий биогаза (БГ) могут использоваться методы пассивной или активной дегазации со сжиганием на факеле или энергетической утилизацией БГ, искусственная аэрация полигонов, применение специальных метанооксиляющих покрытий или биофильтров. Принятие решения о необходимости применения тех или иных технических мер по сокращению эмиссий с существующих полигонов ТБО должно основываться на оценке текущих и прогнозировании долгосрочных выбросов. Реалистичная оценка потенциала образования БГ необходима также для проектирования систем сбора БГ и технико-экономической оценки проектов по энергетической утилизации БГ. В Украине в последние годы было реализовано около десяти проектов по сбору БГ на полигонах ТБО в рамках так называемых проектов совместного осуществления КП, однако практически во всех проектах БГ сжигается на факеле без энергетической утилизации.

Прогнозируемое с помощью математических моделей газообразование часто расходится с фактическим количеством сбора БГ, при этом модели обычно завышают газообразование. Особенно значительные расхождения наблюдаются для стран с низкими техническими стандартами эксплуатации полигонов [2]. В связи с этим необходимо проводить полевые исследования и калибровку моделей с учетом местных условий эксплуатации полигонов, а также с учетом состава отходов и сложившейся практики обращения с ТБО.

Несмотря на некоторые ограничения полевые исследования (пробные откачки и измерение пассивной эмиссии газа) позволяют оценить выход БГ [3]. Однако текущие показатели не несут информации о величине газовой эмиссии в будущем, зависящей от количества, типа и скорости разложения органических компонентов, физических условий в теле полигона, в том числе локальных (повышенная или пониженная влажность, аэробные условия, выгоревшие во время пожаров участки и пр.). Для оценки степени реактивности органического вещества (ОВ), обусловленной его составом и биологической доступностью химических соединений, проводится непосредственное исследование образцов отходов. Комплексное применение различных методов полевых исследований на полигоне ТБО, объекте с высокой неоднородностью, обеспечивает взаимодополняющие результаты и увеличивает их репрезентативность.

Помимо общепринятых методов оценки стабилизации с помощью исследования твердого вещества и фильтрата (определение содержания органического углерода, азота, аммония, нитратов, летучих жирных кислот и др.), в некоторых европейских странах применяются аэробные и анаэробные биологические тесты, характеризующие потенциал окисления ОВ в аэробных условиях и остаточный биогазовый потенциал образца. При использовании данного подхода необходимо учитывать, что в процессе проведения краткосрочных тестов потенциал газообразования не реализуется полностью, особенно при анализе образцов со старых полигонов ТБО, содержащих медленно разлагаемые ОВ, а длительные тесты являются трудоемкими.

В качестве альтернативного метода быстрой оценки степени стабилизации отходов используются методы спектроскопического и термического анализов. Термогравиметрия (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и ИК-Фурье (ИКФ) спектроскопия являются мощными аналитическими инструментами для определения термических и химических свойств материалов, используемых в том числе для исследования почв, отходов в процессе МБО, мониторинга процессов созревания компоста, стабилизации осадка сточных вод, полигонов ТБО в процессе аэрации и др. [4–8]. Их использование совместно с многомерными методами статистического анализа для обработки больших массивов данных измерений позволяет усовершенствовать процедуру анализа результатов [9].

В данной работе рассмотрено применение спектральных и термических методов совместно с методами статистического анализа для иссле-

дования образцов отходов, отобранных на двух полигонах Украины.

Цель и задачи работы

Для анализа образцов, отобранных на двух полигонах ТБО Украины, использовались термические (ДСК, ТГ) и спектральные (ИКФ) методы исследования, а также методы статистического анализа: компонентный анализ методом главных компонент (МГК) и метод формально-независимого моделирования аналогий классов SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy).

С помощью МГК проводится анализ скрытых структур больших массивов данных измерений, а также классификация и дискриминация объектов в соответствии с их свойствами. Основная цель данного метода — установить наличие групп (классов) исследуемых объектов и причины кластеризации, используя поиск аналогий в их свойствах.

Метод SIMCA позволяет проводить классификацию и анализ принадлежности образцов к тому или иному классу по следующим этапам: 1) выявление различных классов образцов с помощью МГК; 2) построение модели для каждого класса образцов; 3) определение принадлежности новых неизвестных образцов к тому или иному построенному классу.

В Институте управления отходами австрийского Университета природных ресурсов и прикладных естественных наук (Institute of Waste Management, ABF-ВOKU, Вена) методы ТГ, ДСК и ИКФ спектроскопия используются для анализа отходов МБО, компоста, образцов с полигонов ТБО разного типа. В общей сложности было проанализировано около 1000 образцов различных материалов. Процедура измерений включала спектральные и термические методы, а также для части образцов биологические и химические параметры (общий органический углерод, общее содержание азота, растворенный органический углерод, биологическая потребность в кислороде), анаэробный и аэробный биологические тесты.

На основании корреляции между спектральными характеристиками и стандартными параметрами разработаны модели спектральных диаграмм для трех типов материала: компоста, отходов МБО и ТБО старых полигонов. Также были разработаны критерии стабилизации ТБО на основании их термических характеристик и модели, позволяющие прогнозировать стандартные параметры и оценивать степень стабилизации на основании данных термических и спектральных измерений. Разработка и верифика-

ция моделей выполнены для образцов с австрийских полигонов, заводов МБО и производства компоста [9–11].

Представляет интерес применение моделей для образцов, отобранных на полигонах ТБО стран с отличной от европейской практикой управления отходами.

Цель данной работы — оценка химических и термических характеристик и определение уровня стабилизации образцов с украинских полигонов ТБО, классификация образцов с помощью классификационной модели SIMCA, а также сравнение термических и спектральных характеристик образцов с полигонов Украины, Австрии и Германии.

Материалы и методы исследований

Отбор образцов

Образцы массой 2–5 кг были отобраны на двух украинских полигонах ТБО, обслуживающих города с населением 300 и 470 тыс. человек. Образцы отбирались в процессе шнекового бурения скважин диаметром 350 мм. На полигоне О было отобрано 15 образцов, на полигоне С — 13 образцов.

Полигон О расположен в промышленном городе на востоке Украины, эксплуатируется с 1976 г. и принимает в основном ТБО (количество накопленных отходов ~ 2,7 млн т в 2010 г.). По информации оператора на полигон также иногда вывозятся промышленные инертные отходы (например, шлак) близлежащих промышленных предприятий. Полигон С эксплуатируется с 1961 г., количество накопленных отходов (согласно данным оператора) — около 4 млн т, промышленные отходы складываются на отдельной площадке. Оба полигона образовались стихийно, не имеют нижнего противофильтрационного экрана и систем сбора фильтрата и биогаза, то есть являются типичными для городов Украины.

Образцы с полигона О были отобраны на двух закрытых участках из трех скважин на глубине 3–15 м (с интервалом 3 м). Возраст одного из участков составляет менее 10 лет, другого — до 15 лет. Образцы с полигона С отобраны на двух участках с возрастом отходов до 50 лет из пяти скважин на глубинах 3–12 м с интервалом от 3 до 5 м. Образцам присваивались имена в соответствии с номером скважины и глубиной (например, С1-3м).

Для сравнения использовались результаты проведенных в ВOKU исследований образцов с австрийских и немецких старых стихийных свалок возрастом 20–40 лет, новых полигонов био-

реакторного типа возрастом менее 5 лет, промышленных полигонов и полигонов с отходами после МБО, а также образцы отходов, отобраные на разных стадиях МБО.

Химические анализы и биологические тесты

Исследование образцов с полигонов О и С включало лабораторные исследования физико-химических характеристик: содержание сухих веществ (СВ) и органических веществ (ОВ), общий органический углерод (ООУ), общий азот (данные не приведены), карбонат кальция. Для образцов с полигона О был проведен анаэробный тест на газообразование и тест на респираторную активность.

Свежие образцы были помещены в морозильную камеру, затем размораживались и измельчались вручную до размеров менее 20 мм, не поддающиеся измельчению инертные вещества (камни, металл и пр.) удалялись после предварительного взвешивания. Результаты анализов приведены для значений, нескорректированных на удаленные инертные материалы. Для химических, спектральных и термических анализов высушенные образцы измельчались до размеров менее 0,25 мм.

Влажность определялась при высушивании материала при 105 °С, содержание ОВ — при сжигании при 550 °С. Общее содержание органического углерода (ОУ) анализировалось с помощью Variomax CNS Analyser. Стандартизированный в Германии тест на газообразование (GB₂₁) использовался для определения потенциала газообразования ОВ. При этом отходы сбраживались в анаэробном реакторе объемом 0,5 л при 35 °С в присутствии инокулянта. Тест проводился объемным и манометрическим способами [2]. Дополнительный тест на респираторную активность (RA₄) позволяет оценить способность к биологическому разложению ОВ в аэробных условиях и служит дополнительным индикатором степени биологической стабилизации отходов. Тест RA₄ был выполнен в лабораторном респирометре (IBUK Co., Германия), в котором измеряется потребление кислорода (мг О₂/г СВ) при аэробном разложении ОВ в течение 4 дней при 20 °С.

Спектральный анализ

ИК-Фурье спектроскопия используется для анализа неизвестных материалов и идентификации входящих в их состав химических веществ на основании анализа их спектральных характеристик. Принадлежность полос поглощения

на разных частотах спектра к функциональным группам химических компонентов определялась на основании сопоставления приведенных в литературе спектров чистых веществ и известных компонентов отходов. Различная интенсивность полос поглощения указывает на количество того или иного компонента в материале. Измерение инфракрасных спектров материала в средней инфракрасной области (4000–400 см⁻¹) проводилось с помощью техники нарушенного полного внутреннего отражения (спектрометр Bruker Alpha ATR Diamond), значения корректировались на фон окружающего воздуха. Для анализа данных использовались усредненные значения трех спектров каждого из образцов (максимально допустимое отклонение от средних значений 5 %).

Термический анализ

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяют получить диаграммы изменения массы (ТГ) и тепловых потоков (ДСК) при нагреве образца. ДСК и ТГ проводились в условиях реакции термического окисления (горения) с помощью прибора для синхронного термического анализа STA 409 CD Skimmer (Netzsch GmbH). Диапазон нагрева 32–650 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, расход газа 120 мл/мин (80 % He и 20 % O₂). Для анализа данных измерений использовалось встроенное программное обеспечение (ПО) Proteus. Удельные энтальпии СВ и ОСВ рассчитывались интегрированием кривой теплового потока в диапазоне 32–650 °С, количество ОСВ получено по потере массы (ТГ) в этом же диапазоне температур.

Многомерный статистический анализ данных

Многомерный статистический анализ включал два основных метода: метод главных компонент МГК (PCA — Principal Component Analysis); метод формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA).

В процессе МГК-анализа сложный массив исходных данных (например, матрица X образцов и Y точек инфракрасного спектра) сводится к меньшему количеству переменных (главных компонент), которые максимально иллюстрируют дисперсию в нисходящем порядке. Это позволяет выявить внутреннюю структуру массива данных и определить схожесть и различия характеристик образцов.

SIMCA позволяет установить принадлежность объекта к классу на основании построен-

Таблица 1. Химические и биологические характеристики исследуемых образцов

Полигон	Возраст образцов ¹	Инертные вещества ² , % СВ	ОВ, % СВ	ООУ, % СВ	CaCO ₃ , % СВ	GB ₂₁ , л/кг	RA ₄ , мг O ₂ /г СВ
С	5–50	19,5/(10,1–23,7)	24,3/(17,4–31,7)	11,3/(8,2–16,0)	3,5/(1–7,9)	–	–
О	2–15	36,3/(24,2–50,3)	15,0/(5,3–24,2)	7,5/(2,7–11,0)	9,1/(3,4–23,5)	4,8/(0–20,4)	1,8/(0,3–6,5)

Примечание. ¹ Приблизительная оценка по данным оператора об истории заполнения полигона. ² Отсортированные перед анализами. Числитель – среднее значение; знаменатель – диапазон значений.

ной усредненной модели главных компонент (ГК) для каждого класса. Для визуализации результатов классифицирования используется график Кумана, на котором отклонение новых объектов от двух ранее построенных моделей отображается в виде геометрического расстояния между ними. Отклонение нового неизвестного объекта от модели представляет собой геометрическое расстояние между объектом и моделью ГК. Считается, что новый объект принадлежит к классу, если он визуально совпадает или отклоняется от построенного пространства ГК не более других объектов этого класса. При этом два класса могут накладываться друг на друга («мягкое моделирование»), то есть исследуемые объекты (образцы) могут иметь характеристики обоих классов или ни одного из определенных классов.

Анализ МГК и SIMCA выполнялся с помощью ПО Unscrambler 9.2 (Camo).

Результаты исследований

Химические и биологические характеристики образцов

Химические и биологические характеристики исследуемых украинских образцов сведены в табл.1. Содержание ОВ и углерода в образцах с полигона С выше, чем в образцах с полигона О, что может свидетельствовать о меньшей сте-

пени разложения органических фракций. Повышенное содержание CaCO₃ в образцах с полигона О свидетельствует о повышенном содержании строительных отходов. Самые высокие остаточные потенциалы газообразования для полигона О были получены для трех образцов, взятых на глубине 3 и 6 м – от 9,3 до 18,5 л н.у./кг СВ. Еще три образца продемонстрировали потенциалы газообразования от 3 до 7 л н.у./кг СВ, остальные девять образцов – менее 2 л н.у./кг СВ. Согласно немецким стандартам, ТБО после МБО, допускаемые для захоронения на полигонах как неактивные, характеризуются следующими параметрами: ООУ ≤ 18 %; GB₂₁ ≤ 20 л н.у./кг СВ; RA₄ ≤ 5 мг O₂/г СВ. Таким образом, по данным критериям большинство исследованных образцов имеют высокую степень стабилизации.

Результаты исследований образцов термическими методами

Потеря массы и изменение теплового потока при разных температурах в процессе термического окисления материалов измеряется с помощью ТГ и ДСК соответственно. На рис.1 приведены примеры данных кривых для различных типов свалок и отходов МБО [11].

Как было установлено в [11], с увеличением степени минерализации снижается потеря

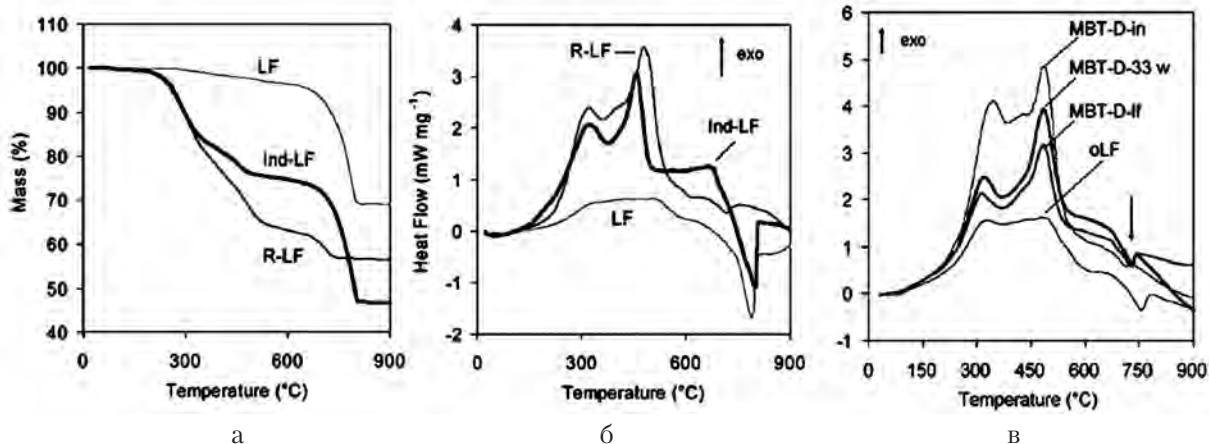


Рис.1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для отходов разных типов: старая свалка (oLF/LF), новый биореакторный полигон (R-LF), полигон промышленных отходов (Ind-LF), отходы разных стадий процесса МБО (MBT-in: перед МБО; MBT-33w: 33-я неделя МБО; MBT-lf: депонированные после МБО) [11].

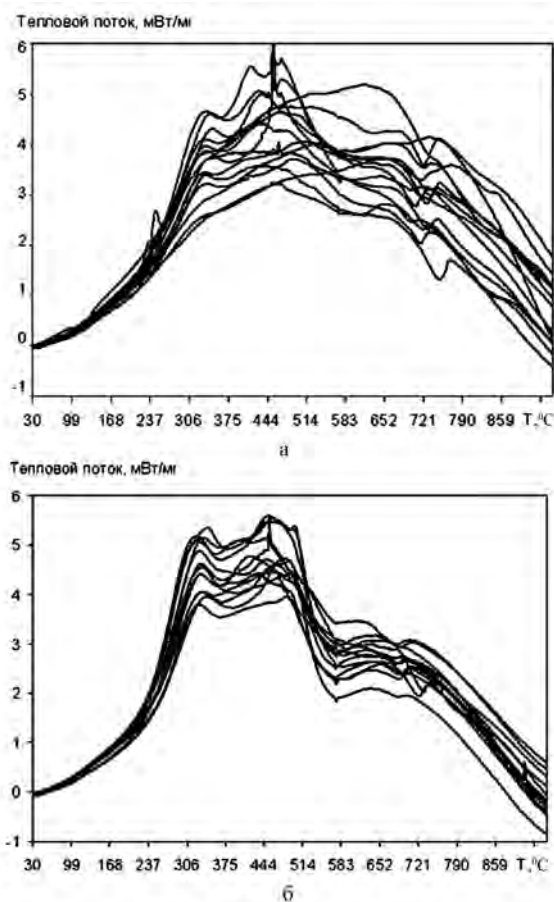


Рис.2. ДСК-диаграммы полигона О (а) и полигона С (б).

массы органической фракции, происходящая при $T < 650$ °С. Потеря массы при температурах выше 650 °С обычно связана с разрушением карбонатов. В диапазонах температур 200–400 и 400–600 °С происходят две основные экзотермические реакции, соответствующие сгоранию двух фракций активного ОВ. Эти пиковые значения тепловых потоков (и соответственно энтальпий) уменьшаются в процессе разложения материалов, стабилизация также ведет к сдвигу экзотермических реакций в сторону более высоких температур. Старые свалки ТБО характеризуются низким содержанием ОВ в связи с высоким возрастом отходов и с тем, что на них могли вывозиться смешанные отходы (бытовые и строительные). В случае присутствия значительного количества строительных отходов наблюдается высокое содержание карбоната кальция, о чем свидетельствует значительная потеря массы при температуре более 650 °С и соответствующая выраженная эндотермическая реакция. Новые биореакторные полигоны (возрастом менее 5 лет), эксплуатирующиеся с целью увеличения газообразования, ха-

рактеризуются высоким содержанием ОВ и низким содержанием карбоната кальция, а следовательно, значительной потерей массы и двумя интенсивными экзотермическими пиками при $T < 550$ °С и незначительной потерей массы при $T > 650$ °С.

На рис.2 представлены кривые ДСК для образцов с полигонов О и С, а на рис.3 — кривые ТГ и ДСК для шести образцов из табл.2.

Уменьшение тепловых потоков и энтальпий и сдвиг реакций в сторону более высоких температур, характеризующий увеличение степени разложения ОВ по глубине полигона, можно наблюдать на кривых ДСК на рис.2, 3. Образцы с глубины 3 м (С8-3м и О4-3м) представлены «свежими» отходами с более высокими значениями ОВ/ООУ, О4-3м имеет наибольший остаточный потенциал газообразования среди образцов О. Образцы О2-14м и С8-3м имеют самый низкий и самый высокий ОВ соответственно. Кривая ДСК О2-14м имеет форму, подобную ДСК-кривой почвы, то есть образец содержит в основном почвенно-глинистый субстрат дна полигона. Кривые ТГ демонстрируют снижение интенсивности горения и абсолютной потери массы по мере возрастания глубины образца, которая коррелирует с его возрастом и степенью стабилизации.

Формы кривых ДСК для двух полигонов различаются между собой. Кривые образцов С имеют два выраженных пика горения ОВ, которые становятся менее интенсивными с увеличением глубины образца. Образцы О демонстрируют более высокую степень стабилизации (более плоские кривые). Такая форма характерна для большинства образцов, однако отмечаются и некоторые отклонения от общей тенденции. Так, одна из трех скважин полигона О характеризуется незначительным повышением ОВ/ООУ по глубине и повышенным вторым температурным пиком. Низкие значения GB_{21} и RA_4 означают, что в ОВ входит в основном пластик, значительное количество которого отмечено в процессе измельчения и подтверждается также присутстви-

Таблица 2. Химико-биологические характеристики некоторых образцов с полигонов О и С

Образец	ОВ, % СВ	ООУ, % СВ	CaCO ₃ , % СВ	GB ₂₁ , л/кг	RA ₄ , мг O ₂ /г СВ
О4-3м	17,7	11	4,3	20,4	6,46
О2-3м	12,9	6,5	18,9	12,43	–
О2-12м	24,2	10,9	6,7	8,16	2,41
О2-14м	5,3	2,7	6,7	0,12	0,3
С8-3м	33,7	16,0	3,4	–	–
С8-6м	23,8	10,9	2,6	–	–
С2-9м	17,4	8,2	3,9	–	–

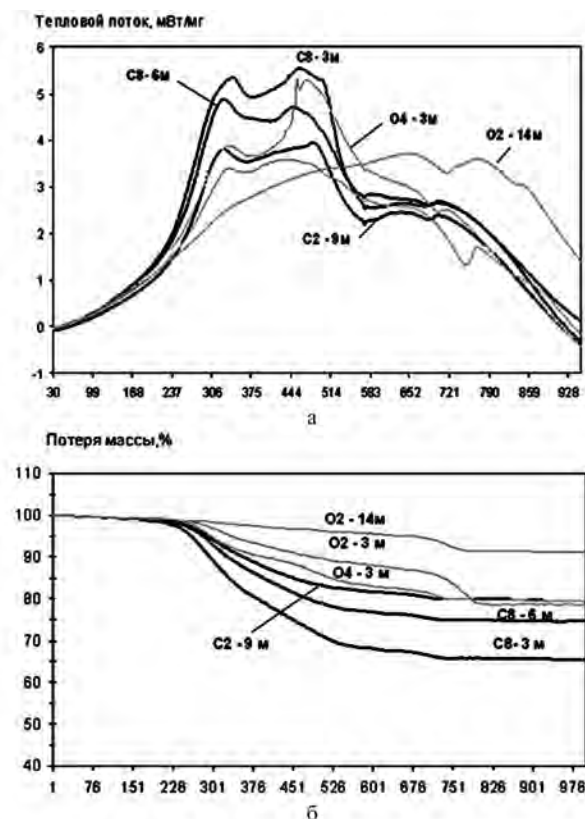


Рис.3. ТГ- (а) и ДСК-диаграммы (б) для шести образцов с полигонов О и С.

ем маленьких остроконечных пиков при температуре около 450–470 °С. Образец O2-12м с наивысшим значением ОВ среди образцов с полигона О продемонстрировал форму кривой ДСК (не показан на рисунках), схожую с формой кривой образца O4-3м. Это указывает на его повышенную реактивность по сравнению с другими образцами с полигона О несмотря на то, что он был отобран на значительной глубине. Образец O2-3м характеризуется четким эндотермическим пиком, обусловленным высоким содержанием карбонатов (18,9 %) по сравнению с другими образцами.

Энтальпии образцов С и О, вычисленные по кривым ДСК (в диапазоне 30–650 °С), представлены в табл.3. Для сравнения приведены энтальпии отходов МБО (на входе и после обработки) и образцов со старых австрийских свалок [11].

В целом энтальпия отходов украинских полигонов ТБО выше, чем австрийских. Одним из объяснений этого может быть наличие в Австрии раздельного сбора пластика, упаковки, бумаги, а также садово-парковых отходов для последующего их компостирования. В результате механико-биологической обработке подлежат только «хвосты», в том числе пищевые отходы, обладающие пониженной калорийностью.

Как было показано в работе [11], удельная энтальпия сухого вещества снижается с увеличением степени минерализации, а энтальпия органического сухого вещества (ОСВ), наоборот, увеличивается. Это может быть связано с синтезом устойчивых органических молекул (гуминовых веществ), происходящим в биогенных отходах, а также относительным увеличением доли неразлагающихся высококалорийных компонентов, особенно пластика, энтальпия которого в 2–3 раза выше, чем энтальпия древесины, картона и др.

Низкое соотношение энтальпий СВ/ОСВ указывает на высокую степень стабилизации. Разработанная в АВФ-ВОКУ предварительная схема классификации образцов позволяет определить степень стабилизации в зависимости от соотношений удельных энтальпий СВ и ОСВ. Классификация была разработана на основании корреляции соотношения энтальпий СВ и ОСВ с учетом реактивности образцов, определенной с помощью биологических тестов RA₄ и GS₂₁ [11]. Если значения RA₄ и GS₂₁ для неактивных старых свалок (LF) и полигонов отходов после МБО (МБТ-LF) не превышают установленных австрийским законодательством граничных значений для отходов после МБО (RA₄ — 7 мг O₂/г СВ, GS₂₁ — 20 л/кг СВ), такие образцы считаются нереактивными. Соотношение удельных энтальпий СВ/ОСВ для таких образцов составляет 0–0,25. Для образцов с реакторных полигонов (R-LF) это соотношение составляет 0,25–0,50, а материалы МБО с соотношением > 0,50 относятся к классу высокореактивных. Если соотношение для образцов со старых полигонов превышает 0,50, они считаются реактивными. В этом случае необходимо предпринимать меры для сокращения выбросов БГ и фильтрата в окружающую среду.

На рис.4 показано соотношение энтальпий образцов с заводов и полигонов МБО, старых свалок и реакторных полигонов Австрии в сравнении с образцами с украинских полигонов О и С. Видно, что шесть образцов (С2-3м, С2-6м, С8-3м, С8-9м, С2-10м с полигона С и O2-12м с полигона О) незначительно превышают гранич-

Таблица 3. Удельная энтальпия СВ и ОСВ по кривым ДСК

Полигон	Энтальпия, Дж/г СВ	Энтальпия, Дж/г ОСВ
С	11302 ± 1863	43096 ± 6875
О	9683 ± 1299	71393 ± 26758
МБО на входе	7383 ± 250	12701 ± 642
Полигон МБО	4779 ± 123	33257 ± 855
Австрийская свалка (40 лет)	3267 ± 148	22392 ± 1017

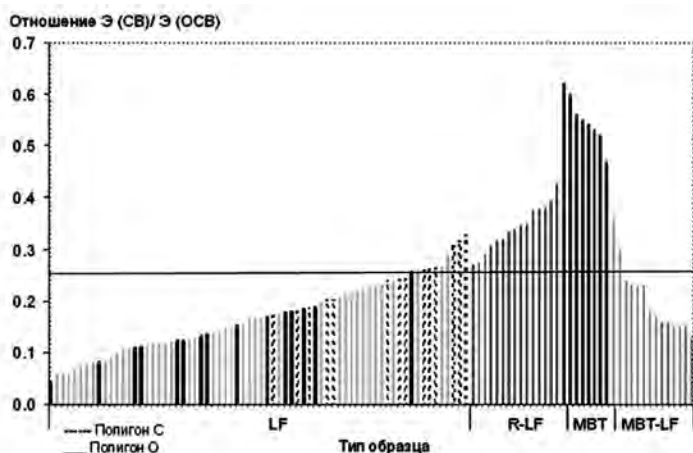


Рис.4. Соотношение удельных энтальпий СВ и ОСВ образцов различных типов отходов: старые свалки (LF), новые биореакторные полигоны (R-LF), отходы в процессе МБО (MBT), полигоны отходов после МБО (MBT-LF) [11].

ное значение 0,25 для стабильных образцов и находятся в переходной зоне с реакторными полигонами. В целом большинство образцов может быть отнесено к классу стабильных.

Результаты исследований образцов спектральным методом

Чистые (без примесей) вещества характеризуются четкими полосами отражения или поглощения в инфракрасном спектре, а отходы, содержащие комплексные компоненты, характеризуются широкими накладывающимися друг на друга полосами спектра, что обуславливается множественным взаимодействием между молекулами ОВ. Тем не менее, некоторые полосы, приписываемые функциональным группам ОВ, например, метилены алифатического ряда обладают четко выраженным положением в спектре. Полосы отражения или поглощения неорганиче-

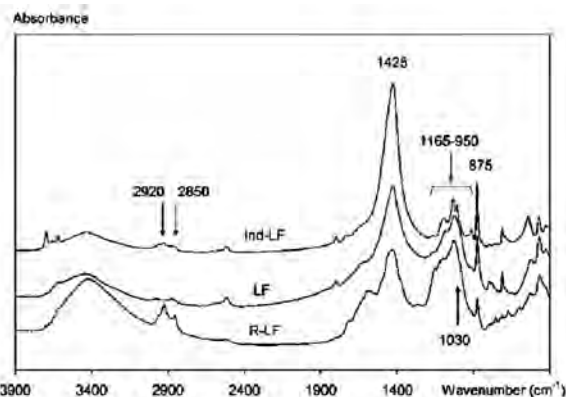


Рис.5. Инфракрасные спектры полигонов различных типов: старые свалки (LF), новые биореакторные полигоны (R-LF), полигоны промышленных отходов (Ind-LF) [11].

ских соединений (карбонатов и глинистых минералов) обычно также являются отчетливо выраженными. Интенсивность полос отражения или поглощения органических компонентов снижается по мере увеличения степени разложения ОВ в образце. Процесс разложения ОВ также приводит к увеличению относительного количества минеральных соединений, видному по увеличению высоты соответствующих полос [10].

На рис.5 представлены типичные спектры поглощения различных материалов (отходов МБО, отходов с реакторных полигонов и старых свалок), приведенные в [11]. В табл.4 указаны некоторые из характерных полос, различаемые в спектре отходов и пригодные для анализа степени их разложения. Некоторые соединения представлены несколькими частотами (диапазонами).

Спектральные характеристики исследуемых материалов и описанные выше термические кривые демонстрируют схожие тенденции (рис.6). Образцы с высокой потерей массы и высокими пиками теплового потока демонстрируют высокую интенсивность полос, приписываемых функциональным группам ОВ (2920, 2850, 1640 cm^{-1}). Образцы с меньшей глубины полигона с высоким содержанием инертных веществ и малой потерей массы демонстрируют более высокую интенсивность поглощения неорганических соединений (1425, 1030, 875 cm^{-1}). Указанные участки спектра можно использовать для разделения отходов по разным категориям. Несмотря на то, что ИК-спектроскопия не позволяет установить точный химический состав отходов, многомерные методы статистического анализа дают возможность группировать неизвестные образцы на основании поиска подобия и различий в форме спектральных кривых, как было показано в работе [10].

Таблица 4. Функциональные группы в некоторых диапазонах ИК-спектра

Длина волны °, cm^{-1}	Функциональная группа
Органические соединения	
2920, 2850	C-H, метиленовая группа
1165-950	C-O-C, полисахариды
Неорганические соединения	
1420, 875	C-O, карбонат
1030	Si-O-Si, глинистые минералы

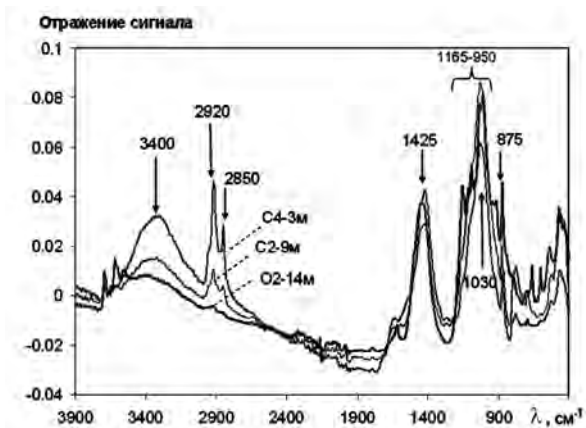


Рис.6. Спектральные диаграммы в ИК-диапазоне спектра для трех образцов (полигоны О и С).

Для классификации и определения реактивности материалов могут использоваться их термические и спектральные «отпечатки». Интерпретация кривой ДСК может ограничиваться анализом значений энтальпий. При проведении регрессионно-корреляционного анализа в [11] была выявлена взаимосвязь между показателями энтальпии и спектральными диаграммами исследуемых материалов с полигонов ($R^2 = 85\%$).

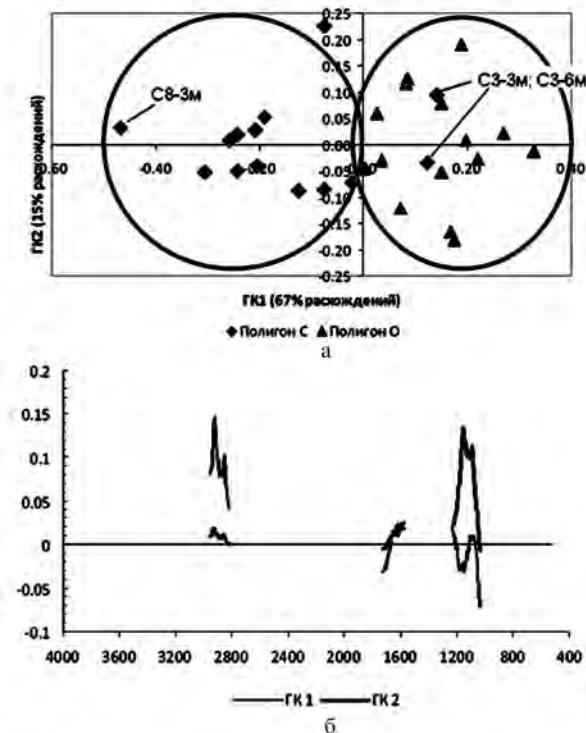


Рис.7. Кластеризация образцов полигонов О и С методом главных компонент (а) и график нагрузок главных компонент (б).

Анализ данных лабораторных измерений методами математической статистики

Кластеризация образцов полигонов О и С по их ИК спектрам проведена методом главных компонент (рис.7). Анализ показал, что полигоны различаются между собой, каждому из них может быть приписан свой класс. Главные компоненты, характеризующие 82 % различий между спектрами, находятся в волновых диапазонах 2920, 2850 (органическая метиленовая группа), 1140–1080 (неорганические сульфаты) и 1030 см^{-1} (глинистые минералы). Нагрузки ГК (рис.7, б) определяют области волновых чисел, разделяющие классы. Высота кривых ГК на графике нагрузок показывает вклад каждой из переменных (диапазонов волн) в общую дисперсию, объясняемую ГК. Можно сделать вывод о том, что образцы О и С различаются по количеству органических и неорганических составляющих. На полигоне О наблюдается низкое содержание ОВ при высоком содержании минеральных компонентов. При этом образцы С-3м и С-6м попадают в кластер полигона О из-за повышенного содержания карбоната кальция (6,6–7,9 % по сравнению с остальными образцами – 1,0–3,9 %). Образец С8-3м отличается тем, что содержит наибольшее количество ОВ из всех образцов (33,7 %).

На рис.8 показаны результаты анализа МГК образцов со старых свалок Австрии, Германии и Украины, а также биореакторных полигонов Австрии. Образцы биореакторного полигона отличаются от образцов со старых свалок большим содержанием ОВ и соответственно более высокой реактивностью. Различия между биореакторным полигоном и отходов МБО определяются условиями процесса разложения.

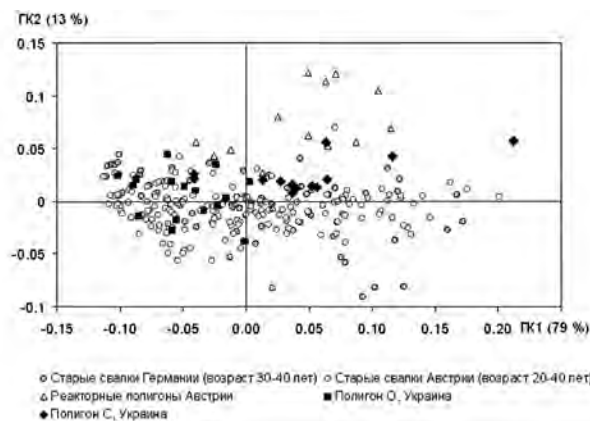


Рис.8. Кластеризация образцов с различных полигонов ТБО методом главных компонент.

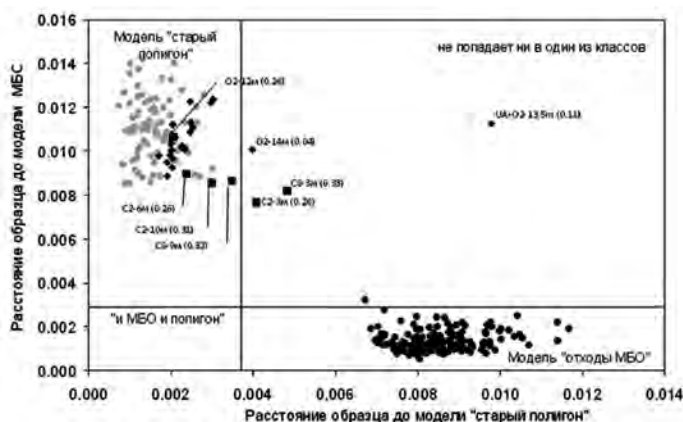


Рис.9. Классификация образцов полигонов О и С с помощью модели SIMCA для МБО-отходов и старых полигонов.

Все образцы с полигона О на графике распределены равномерно между образцами со старых австрийских и немецких свалок. Образцы С (особенно С8-3м, С2-3м, С8-9м) располагаются ближе к кластеру биореакторных полигонов.

Классификация неизвестных образцов с помощью SIMCA-моделирования проводится с использованием спектральных моделей, построенных ранее для каждого из классов [10]. На рис.9 показано разделение образцов с помощью классифицирующей модели SIMCA для МБО-отходов и образцов со старых полигонов на основании их спектральных характеристик. Границы принадлежности (вертикальные и горизонтальные линии на графике) обозначают принадлежность объекта к классу. Образцы в верхнем левом углу или нижнем правом углу принадлежат к определенному классу с вероятностью 95 %. Образцы, расположенные в нижнем левом секторе, могут принадлежать двум классам одновременно. Образец, попавший в верхний правый сектор, не принадлежит ни к одному из классов. Отдельно отмечены шесть образцов, которые показали повышенное соотношение энтропий СВ/ОСВ в термическом анализе (значения указаны в скобках).

Модель «отходы МБО» получена с использованием спектра австрийских отходов после МБО разного состава и длительности обработки (всего около 190 образцов). Модель «старый полигон» включает в себя образцы со старых свалок (возраст 20–40 лет), содержащих ТБО и, возможно, строительные отходы (9 австрийских свалок — всего 110 образцов). Средние значения ОВ в моделях МБО и свалок составляют 30,2 и 15,9 % СВ соответственно.

Большая часть украинских образцов (24 из 28) попали в категорию «старый полигон». Четыре образца не попали ни в одну категорию. В случае образцов О2-14м и О2-13,5м это может

быть связано с высоким содержанием неорганических веществ (О2-13,5м — строительные отходы, О2-14м — почвенно-глинистая смесь со дна полигона). Образцы С8-3м и С2-3м являются наиболее активными, что подтверждается также высоким содержанием ОВ/ООУ и термическими анализами. Еще три относительно активных образца (С2-6м, С2-10м и С8-9м) также находятся на траектории ближе к сектору «МБО-отходы».

Выводы

Анализ образцов, отобранных на двух полигонах ТБО Украины, находящихся в эксплуатации более 40 лет, показал, что свойства полигонов различаются. На полигоне О захоронена значительная часть инертных отходов (строительных, пересыпчного грунта, шлака), а отходы на полигоне С содержат больше органических компонентов. Большая часть образцов содержит отходы с высокой степенью разложения, остаточный потенциал газообразования на исследованных участках полигонов зависит от возраста отходов. Наибольший потенциал газообразования на полигоне О получен для двух образцов на глубине 3–6 м. Предположительно, образцы полигона С обладают более высоким потенциалом остаточного газообразования.

Основной причиной наблюдаемой высокой степени разложения отходов, вероятно, являются особенности эксплуатации старых полигонов, а именно: низкая степень уплотнения, отсутствие промежуточных изолирующих слоев, закладка отходов слоем небольшой толщины по всей поверхности полигона, приводящая к аэробному разложению ОВ в верхних слоях полигона, а также усиленному увлажнению и ускоренному разложению отходов [2].

Методы термического и спектрального анализа могут применяться для классификации, оценки свойств и степени стабилизации ТБО. Лабораторные исследования образцов, отобранных на полигонах ТБО, позволяют определить биологические и химические параметры тела полигона и сделать выводы о потенциальной биологической активности, а также прогноз долгосрочного образования биогаза.

Результаты исследований могут быть полезны для принятия решения о необходимости применения мер для сокращения газовых эмис-

сий с полигонов ТБО в окружающую среду, а также для оценки потенциала газообразования и технико-экономической оценки использования биогаза в качестве источника энергии.

Полигоны представляют собой объекты повышенной гетерогенности, поэтому методики будущих исследований должны предусматривать использование большего количества образцов.

Авторы выражают признательность за содействие в проведении исследований сотрудникам ABF-BOKU: д-ру Katharina Boehm, д-ру Ewa Smidt.

Список литературы

1. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. European Commission. — Access mode: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0031:EN:HTML>
2. Пухнюк А.Ю. Исследование газообразования на старых украинских полигонах твердых бытовых отходов // Коммун. и пром. теплоэнергетика. — 2011. — Т. 34, № 4. — С. 83–93.
3. Пухнюк А.Ю., Куций Д.В., Матвеев Ю.Б. Полевые исследования для оценки потенциала образования биогаза на полигонах твердых бытовых отходов Украины // Коммунальное хозяйство городов. — 2012. — № 105. — С. 482–495.
4. Pichler M., Knicker H., Koegel-Knabner I. Solid state ¹³C NMR spectroscopic, chemolytic and biological assessment of pretreated municipal solid waste // J. Ind. Microbiol. and Biotechnol. — 2001. — Vol. 26. — P. 83–89.
5. 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. — P. 1387–1393.
6. Tesar M., Prantl R., Lechner P. Application of FT-IR for assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste (MSW) during in situ aeration // Ibid. — P. 110–118.
7. Leifeld J., Franko U., Schulz E. Thermal stability responses of soil organic matter to long-term fertilization practices // Biogeosciences. — 2006. — Vol. 3. — P. 371–374.
8. Zhu Y., Chai X., Li H. et al. Combination of combustion with pyrolysis for studying the stabilization process of sludge in landfill // Thermochimica Acta. — 2007. — Vol. 464. — P. 59–64.
9. Smidt E., Boehm K., Tintner J. Application of various statistical methods to evaluate thermo/analytical data of mechanically-biologically treated municipal solid waste // Ibid. — 2010. — Vol. 501. — P. 91–97.
10. Smidt E., Meissl K., Schwanninger M., Lechner P. Classification of waste materials using Fourier transform infrared spectroscopy and soft independent modelling of class analogy // Waste Management. — 2008. — Vol. 28. — P. 1699–1710.
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.

Поступила в редакцию 20.08.12

Pukhnyuk A. Yu.¹, Matveev Yu. B.¹, Huber-Humer M.²

¹ Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, Kiev

² University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU), Vienna, Austria

The Application of Spectral and Thermal Analysis Methods for Environmental-Energy Estimation of Municipal Solid Waste Landfills

The results of investigation of stabilization degree of municipal solid waste samples from two Ukrainian landfills by spectral and thermal methods are resulted. The characteristics comparison of samples from Ukrainian, Austrian and German municipal solid waste landfills, as well as Austrian waste samples at different stages of mechanical and biological treatment is conducted. Ukrainian landfills differ among themselves by reactivity degree, the samples from these landfills are characterized by higher enthalpy in comparison with Austrian solid waste samples. The characteristics of most samples from municipal solid waste landfills of Ukraine indicate high degree of organic substance stabilization, low gas production potential. They correspond to Austria and Germany old landfills parameters. Approximately 20 % of Ukrainian samples are more reactive and can have higher remaining gas production potential.

Key words: municipal solid waste landfills, emissions, landfill gas, thermal analyses, spectral analysis.

Received August 20, 2012