УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 543.08+628.4

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СОСТОЯНИЯ ПОЛИГОНОВ И СВАЛОК ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 2009 г. Е. В. Михайлов*, А. Л. Померанцев**

* Самарский государственный технический университет

** Институт химической физики РАН, Государственный южный научно-исследовательский полигон РАН Поступила в редакцию 16.08.2007 г. После исправления 21.01.2008 г.

Рассматривается оценка состояния и структуры тела полигонов складирования отходов (свалок) с помощью кинетического метода, основанного на эксперименте по ускоренному старению образцов из тела свалки (компостирование). Показано, что кинетика разложения органического вещества при компостировании может быть описана реакцией первого порядка с выходом на равновесие и общей константой скорости. Приведен метод оценки возраста образцов массива и определения пространственных аномалий. Определены константы скорости естественного разложения для различных свалок. Исследование иллюстрируется тремя примерами: несанкционированная свалка, плохо организованный полигон и усовершенствованный полигон.

1. ВВЕДЕНИЕ

Отходы человеческой деятельности размещаются как на санкционированных полигонах, так и на неорганизованных, спонтанных свалках. И в том, и в другом случае эти объекты потенциально опасны для окружающей среды. Поэтому важно знать, как эволюционирует массив отходов, стабилен ли он, какие в нем происходят процессы, и как долго они будут продолжаться. Свалка очень неоднородный объект. Ее тело может состоять из самых различных веществ, резко различающихся по своим физико-химическим свойствам. Неорганизованные свалки особо неоднородны. Из-за нерегулярности заполнения более старые слои могут находиться выше новых. Часто в таких объектах присутствуют линзы, резко различающиеся по составу от окружающей их массы.

О состоянии объекта можно судить по данным, полученным с использованием образцов тела свалки, отобранных на месте, по результатам дополнительных исследований, проводимых с этими образцами. Для оценки состояния свалки можно применять различные аналитические методы, строить модели, искать корреляционные и причинные связи между различными показателями. Цель нашей работы – разработка, исследование и сопоставление различных методов анализа, предназначенных для оценки состояния (возраста или степени деградации) и структуры (распределения по объему, выявлению линз) свалки.

Во многих работах, посвященных анализу свалок, модели строятся с использованием аппарата

механики сплошных сред. В таких моделях учитываются входные и выходные потоки (отходы и фильтрат), а сама свалка рассматривается как черный ящик". Например, в [11] изложены основные теоретические и методические основы управления потоками веществ на полигонах размещения отходов. Предлагаемый этими авторами подход - естественное развитие популярных моделей, используемых для описания эмиссии загрязнений окружающей среды [2, 5]. С помощью таких моделей можно контролировать состояние полигона и в какой-то степени управлять им. Однако этот подход можно использовать только для вновь создаваемых массивов отходов. Он не может быть применен к закрытым и заброшенным свалкам, а также к полигонам, эксплуатация которых либо закончена, либо подходит к концу. Так как рассматриваемые нами объекты – это закрытые полигоны и по большей части заброшенные свалки, то для них необходим другой подход.

Экосистема свалки в значительной степени определяется наличием или отсутствием кислорода [15]. На поверхности тела свалки органическое вещество достаточно быстро окисляется аэробными микроорганизмами. В толще свалки происходит более медленная деструкция с участием анаэробных микроорганизмов. Большое влияние на этот процесс оказывает гетерогенность тела свалки. Исследования московских свалок показали присутствие в них неразложившихся отходов даже через десятки лет после захоронения [1]. Существующие подходы к моделированию анаэробных процессов, как правило, предполагают полное перемешивание в реакционном пространстве [24].

Xa	nakte	пистика	объектов	исспепов	рице
∠ x a	paric	ристика	OUDCKIOD	исследов	апил

Показатели		Массивы				
		Безенчук	Отрадный	Кинель		
Геометрические	Средняя глубина, м	7.5	5.0	12.8		
	Объем, м ³	90000	300000	960000		
	Конфигурация	Насыпной	Комбинированный	Выемочный		
Технологи- ческие	Возраст, лет	25	45	15		
	Вид массива	Свалка	Свалка	Полигон		
	Виды отходов	ТБО, СХО, ОСВ	ТБО, промышленные	ТБО, промышленные		
	Метод размещения	Неорганизованный		Организованный		
	Уплотнение, планировка	Отсутствует	Не регулярно	Регулярно		
	Организация слоев	»	»	»		
Физико-хи- мические	COB, %	40–85	30–85	60–85		
	Плотность, τ/m^3	0.25-1.1	0.3-1.0	0.6–1.0		
	Температура, °С (лето)	15–48	12–45	10–32		

Хотя очевидно, что модель должна учитывать физические, химические и биологические процессы, протекающие во всем объеме свалки [18, 23]. Недавно появились первые распределенные модели [25, 26], в которых предпринята попытка учесть пространственные неоднородности, однако такие модели содержат огромное число неопределенных параметров.

Свалка — это сложная система, которая формируется в результате накопления отходов, с различной способностью к естественной стабилизации. Отходы на несанкционированных свалках складируются хаотично, без соблюдения какой либо последовательности. При изучении процессов, проходящих в толще массива, трудно учесть эту нерегулярность и неоднородность. Поэтому удобнее проводить исследования на лабораторных установках, моделирующих процессы, протекающие в свалке. Компостный штабель является подходящей моделью свалки, так как в нем протекают сходные процессы, но намного быстрее [19].

Большинство моделей разложения органического вещества [10, 20] основываются на предположении, что этот процесс в первом приближении описывается уравнением реакции первого порядка. Мы также использовали это уравнение для моделирования изменения содержания органического вещества в отходах. Экспериментальную базу исследований составила работа [12]. Некоторые предварительные результаты были нами опубликованы в работе [22].

Работа разделена на две части, публикуемые отдельно. В настоящей статье описывается кинетический подход. Для этого строится кинетическая модель разложения органического вещества

и оцениваются ее параметры, по которым можно судить о состоянии свалки и скорости процессов разложения. С помощью этой модели можно рассчитать возраст отходов, найти неоднородности в структуре свалок. Последующая работа [8] посвящена применению методов анализа многомерных данных. В ней в значительной мере будут использованы результаты и выводы, представленные в настоящей публикации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследований являются неорганизованная свалка твердых бытовых (ТБО) и сельскохозяйственных отходов пос. Безенчук, несанкционированная свалка ТБО (г. Отрадный), усовершенствованный полигон ТБО и промышленных отходов (г. Кинель). Основные характеристики исследуемых объектов представлены в таблице.

Среди отходов, находящихся на свалке Безенчук, стоит выделить сельскохозяйственные отходы (СХО) и осадки сточных вод (ОСВ), которые размещались двумя аграрными предприятиями. Эти отходы образовали в толще массива области (линзы) с высоким содержанием органического вещества. Характерная особенность свалки Безенчук — формирование большей ее части на плоском рельефе, без уплотнения и промежуточной изоляции. Рыхлые отходы подвергались относительно быстрому аэробному разложению еще до проявления процессов самоуплотнения и возникновения анаэробиоза.

В процессе формирования массива свалки Отрадный постоянно изменялись виды размещае-

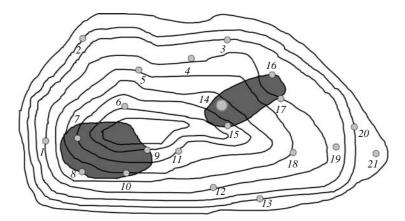


Рис. 1. Горизонтальный разрез свалки Безенчук. Показаны линии уровней, размещение шурфов (1-21) и предположительное положение линз ОСВ.

мых отходов, их количество и технология складирования. Это привело к неравномерным процессам формирования массива, проявляющимся на момент проведения настоящих исследований.

В отличие от несанкционированных свалок, полигон Кинель имеет четкую структуру и последовательно, послойно заполняется отходами. Укладка отходов производится уплотненными слоями одинаковой толщины. Каждый такой слой засыпается предварительно переработанными промышленными отходами (замазученные грунты, осадки сточных вод и др.), прошедшими предварительную обработку для снижения класса опасности и стабилизации состава [13].

2.2. Образцы

Исследование объектов проводилось в течение 2000–2004 гг. с бурением шурфов и отбором проб по стандартным методикам [3]. В образцах, извлеченных с шагом 1 м по глубине, определяли содержание органического вещества, влажность, плотность и температуру свалочного тела в теплое время года по стандартным методикам [6, 7]. На рис. 1 приведен горизонтальный разрез свалки Безенчук. Показаны линии горизонта, положения шурфов и предположительное расположение линз ОСВ (выделены серым цветом), определенное по архивным данным. Выделен шурф № 14, из которого брались образцы для компостирования.

Исследование массивов Кинель и Отрадный проводились в теплое время года, а на свалке Безенчук — еще и зимой. Глубину скважин на каждой из свалок устанавливали экспериментально, учитывая особенности исследуемого объекта. Глубина скважин составила: Безенчук — 0.3—13.0 м; Отрадный — 0.3—13.0 м; Отрадный — 0.3—13.0 м; Синель — 0.5—10.0 м.

2.3. Компостирование

Компостирование широко применяется для многих целей, например для получения удобрений из сельскохозяйственных отходов, подготовки отходов к использованию в качестве рекультивационных материалов [14] и т.д. Хорошо изучены параметры, влияющие на ход компостирования [21], что позволяет регулировать и поддерживать постоянные условия проведения эксперимента.

На экспериментальных площадках были поставлены серии опытов по компостированию свалочного грунта. На каждом из исследуемых объектов были выбраны контрольные шурфы, по одному для каждого из массивов. Образцы свалочного грунта отбирались по глубине с шагом 1 м, массой до 3 кг. Из них формировались буртики пирамидальной формы, которые и подвергались аэробному компостированию в контролируемых условиях в теплое время года (май — июль) на опытной площадке. Поверхность площадки была спланирована и защищена от осадков навесом. Сразу после формирования проводился анализ образцов на содержание органического вещества, влажность и плотность.

В течение всего периода наблюдений (4–5 мес) в исследуемых образцах обеспечивали условия, благоприятные для протекания аэробных биохимических процессов. Так, значения влажности поддерживали в пределах 60–70% периодическим поливом. Для обеспечения аэрации буртики перемешивали несколько раз в неделю. В течение всего срока наблюдений один раз в 10 дней проводили отбор проб компостируемого материала и анализ на содержание органического вещества.

2.4. Измерения

Содержание органического вещества (OB) в свалочном грунте определяли прокаливанием

предварительно высушенных образцов при температуре 600 ± 5°С. Относительное содержание органического вещества определяли как отношение потерянной массы к массе образца до прокаливания. Этот показатель, обозначаемый далее как СОВ, является ключевым в работе. Очевидно, что вклад в СОВ дают как быстро деградирующие органические вещества (например, пищевые отходы), так и медленно окисляемые продукты (например, полимеры). Кроме того, СОВ учитывает также и те неорганические соединения, которые разлагаются при температуре прокаливания. К сожалению, оценка доли этих веществ в работе не проводилась.

Влажность образцов определяли как массовую долю влаги, удаленной после высушивания при температуре 105 ± 2 °C. Вес исходной пробы находился в пределах 1.5–2.5 г.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

3.1. Модель разложения органического вещества

При построении кинетической модели компостирования мы исходили из следующих предположений. В каждом образце грунта, взятом из компостируемой массы, присутствует *т* массовых частей органического углерода и *т* массовых частей зольного вещества. В процессе компостирования масса зольного вещества остается неизменной, а масса органической части изменяется по известному закону кинетики первого порядка

$$m(t) = (m_0 - m_1)e^{-Kt} + m_1, (1)$$

где K — константа скорости разложения, m_0 — исходное, а m_1 — конечное (квазиравновесное) содержание OB. Значение m_1 соответствует медленно деградирующим органическим веществам. В эксперименте измеряется безразмерная величина COB

$$C(t) = \frac{m(t)}{m(t) + n},$$

относительное содержание ОВ. С учетом уравнения (1), имеем –

$$C(t) = \frac{(C_i - B_i)e^{-Kt} + B_i(1 - C_i)}{(C_i - B_i)e^{-Kt} + (1 - C_i)},$$
 (2)

где t — это время компостирования,

$$C_i = C(0) = m_0/(m_0 + n)$$

начальное значение СОВ для образца і, а

$$B_i = C(\infty) = m_1/(m_1 + n)$$

конечное (квазиравновесное) значение СОВ для образца i. Величины C_i и B_i индивидуальны для каждого образца i. Кинетическая константа K

одинакова для всех образцов одного массива. Более того, далее показано, что она является общей и для образцов, взятых с разных свалок.

Для образцов, деградирующих не в компостной куче, а в теле свалки, можно рассмотреть аналогичную величину СОВ, обозначаемую A(t), где t — это время нахождения образца в теле свалки. Можно предположить, что кинетику изменения A(t) также можно представить в виде

$$A(t) = \frac{(A_0 - B_i)e^{-kt} + B_i(1 - A_0)}{(A_0 - B_i)e^{-kt} + (1 - A_0)}.$$
 (3)

Здесь A_0 — это начальное значение СОВ в теле свалки. В этой части работы мы будем считать, что величина A_0 одинакова для всех образцов с одной свалки. Константа скорости разложения k, очевидно, отличается от константы скорости K при компостировании ($K \gg k$). Кроме того, мы предположим, что предельное содержание B_i одинаково в уравнениях (2) и (3). Все эти допущения сделаны с одной целью — для оценки возраста образцов из тела свалки. Далее мы проведем ревизию некоторых из этих допущений.

Для оценки возраста i-го образца воспользуемся тем, что в момент $t=T_i$ его изъятия $A(T_i)=C_i$, т.е.

$$A(T_i) = \frac{(A_0 - B_i)e^{-kT_i} + B_i(1 - A_0)}{(A_0 - B_i)e^{-kT_i} + (1 - A_0)} = C(0) = C_i. (4)$$

Из этого соотношения следует уравнение для оценки T_i

$$T_{i} = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{(A_{0} - B_{i})(1 - C_{i})}{(C_{i} - B_{i})(1 - A_{0})} \right], \tag{5}$$

в котором, однако, величина константы k неизвестна.

Пусть имеются два образца из одной свалки с возрастами T_1 и T_2 . Из уравнения (5) следует, что

$$\frac{T_2}{T_1} = \ln \left[\frac{(A_0 - B_2)(1 - C_2)}{(C_2 - B_2)(1 - A_0)} \right] / \ln \left[\frac{(A_0 - B_1)(1 - C_1)}{(C_1 - B_1)(1 - A_0)} \right]. (6)$$

Мы будем считать, что величина A_0 известна. Тогда, принимая, что возраст образцов, взятых с глубины 1 м (i=1), для каждой свалки равен, например, одному году, получаем оценку возраста всех остальных образцов. Для образца i эта оценка выражается через параметры A_0 , B_1 , C_1 , B_i , C_i .

Рассчитав возраст T_i , можно оценить и константу разложения k. Из уравнения (5) имеем

$$k = \frac{1}{T_i} \ln \left[\frac{(A_0 - B_i)(1 - C_i)}{(C_i - B_i)(1 - A_0)} \right], \tag{7}$$

где C_i и B_i — это начальные и конечные значения СОВ в i-м образце.

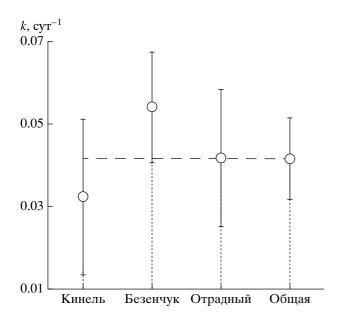


Рис. 2. Индивидуальные константы скорости разложения ОВ при компостировании и общая результирующая константа. Отрезки показывают удвоенные величины среднеквадратичных отклонений.

В нашей модели константа k не зависит от i, но зависит от того, с какой свалки был взят образец.

Чтобы вычислить значения T_i/T_1 и k, представленные в уравнениях (6) и (7), нужно предварительно оценить неизвестные параметры C_i и B_i . Для этого используются данные, полученные при компостировании, с помощью которых решаются соответствующие обратные задачи кинетики.

3.2. Оценка параметров модели компостирования

Оценка параметров модели (2) осуществлялась методами нелинейного регрессионного анализа [16], реализованными в программе Fitter [17]. Для построения общей оценки кинетического параметра K применялся метод последовательного байесовского оценивания (ПБО) [4].

Применительно к рассматриваемой задаче суть этого метода можно кратко описать следующим образом. Имеется три серии данных, каждая из которых соответствует одному объекту – свалке. Оценивание параметра К происходит последовательно, серия за серией. В результате обработки каждой серии создается апостериорная информация в байесовской форме, состоящая из вектора априорных значений параметров и матрицы их ковариаций, которая затем используется как априорная информация при обработке следующей серии. Первая серия обрабатывается без априорной информации, результат оценивания общего параметра в последней серии окончателен. Для создания апостериорной информации,

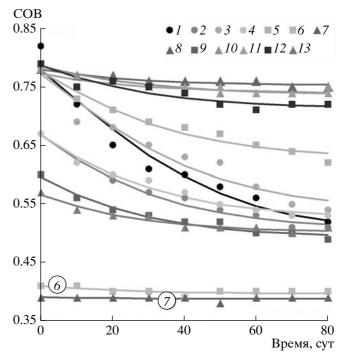


Рис. 3. Моделирование кинетики компостирования для свалки г. Отрадный. Показаны экспериментальные (точки) и модельные (линии) значения. Номера серий соответствуют глубине отбора проб, м (l-13). Отмечены выпадающие образцы 7 и 6.

необходимо отделить общий параметр (K) от частных (C_i, B_i) и преобразовать информационную матрицу регрессии. Аналогичная задача решалась в работе [9], где приведены более подробные объяснения этого метода.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Кинетика разложения *OB* при компостировании

Решение обратной задачи кинетики СОВ при компостировании проходило в два этапа. Сначала был определен кинетический параметр K для каждой свалки отдельно. Затем, используя метод ПБО, нашли одну общую константу. На рис. 2 показаны эти оценки вместе с величинами их стандартных отклонений. Общая константа —

$$K = 0.041 \pm 0.002 \text{ [cyt}^{-1]} = (4.75 \pm 0.23)10^{-7} \text{ [}c^{-1]}$$

приемлема для моделирования каждого из рассматриваемых объектов. Это объясняется тем, что независимо от того, с какой свалки и с какой глубины брался образец, его компостирование проводилось в одинаковых условиях. Соответственно константа скорости разложения органического вещества у этих образцов одна и та же.

На рис. 3–5 показано, как экспериментальные данные СОВ приближаются моделью (2) при ис-

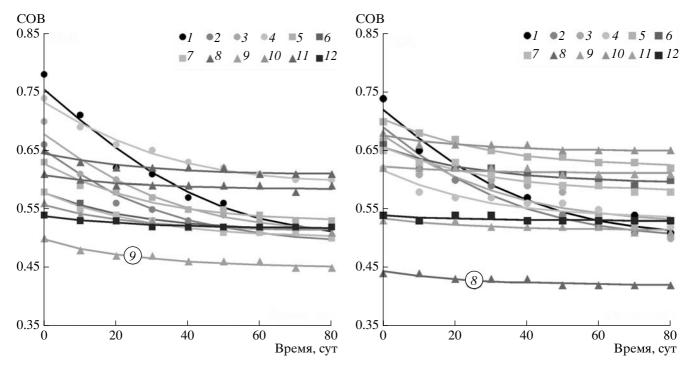


Рис. 4. Моделирование кинетики компостирования для свалки Безенчук. Обозначения аналогичны рис. 3. Отмечен выпадающий образец 9.

Рис. 5. Моделирование кинетики компостирования для полигона г. Кинель. Обозначения аналогичны рис. 3. Отмечен выпадающий образец 8.

пользовании общей константы скорости разложения. На всех этих рисунках номер образца соответствует глубине (в метрах), с которой он был взят для компостирования. Видно, что все три объекта хорошо описываются предложенной моделью. При этом начальное и квазиравновесное значения СОВ индивидуальны для каждой из свалок и для каждой глубины. Это связано с тем, что образцы имеют различный состав и различные способности к биодеструкции.

В условиях компостирования наиболее интенсивно произошло разложение образцов из неорганизованных свалок Безенчук и Отрадный, сформированных без планировки и пересыпки. В этих образцах к началу компостирования сохранилось много биохимически доступных ОВ, что можно объяснить возникновением в толще свалки анаэробиоза, при котором распад ОВ происходил менее интенсивно. Напротив, низкая степень распада ОВ при компостировании отходов, размещенных с послойной пересыпкой и промежуточной изоляцией (объект Кинель), объясняется хорошими условиями для протекания в массиве свалки аэробных процессов, при которых распад органики происходит более интенсивно и поэтому к началу компостирования остается мало быстродеградирующего ОВ. Для подтверждения этих выводов рассмотрим, как выглядит кинетика изменения СОВ в условиях свалки.

4.2. Кинетика разложения ОВ в условиях свалки

Любая свалка отходов сложна по составу. В ней присутствуют как отходы с низким содержанием органики, так и с высоким. В идеальном случае, когда свалка заполняется одними и теми же отходами, величина СОВ будет меньше на более низких горизонтах. Однако в реальной ситуации все намного сложнее, и в образцах, взятых с большей глубины, содержание ОВ может быть выше, чем на поверхности. Кроме того, различные органические вещества разлагаются с разной скоростью. Например, полимеры, такие как полиакрилат и полиэтилен устойчивы к естественному разрушению [20], и время их разложения может исчисляться десятками и сотнями лет.

Модель разложения ОВ в условиях свалки, представленная формулой (3), имеет двоякий смысл. С одной стороны, при фиксированном i, она описывает изменение одного индивидуального i-го образца. За это отвечает параметр B_i . С другой стороны, рассматриваемая при различных i, она дает представление о ходе процесса в целом, за который отвечают параметры k и A_0 . При известном начальном значении СОВ A_0 кинетический параметр k можно оценить по формуле (7). Выбор значения параметра A_0 проводился нами исходя из следующих соображений. Во-первых, начальная величина СОВ не может быть ниже, чем максимум из всех значений C_i , найденных при обработке результатов компостирования. Это

приводит к условию $A_0 > 0.79$. Во-вторых, для некоторых образцов, собранных на полигоне Кинель, имеются независимые оценки возраста, полученные по архивным данным. Наконец, был проведен более объемный эксперимент [12], в котором исходная величина СОВ измерялась для многих образцов, взятых с поверхности рассматриваемых объектов. Все это позволило нам дать оценку величины $A_0 = 0.82$ и определить возраст образцов, используя формулу (5).

Теперь, применяя формулу (7), можно найти оценки кинетических параметров k. Они равны:

объект Кинель $k = (0.81 \pm 0.05)$ [1/год] = $(2.57 \pm 0.16)10^{-8}$ [c^{-1}],

объект Безенчук $k = (0.27 \pm 0.02)$ [1/год] = $= (0.86 \pm 0.06)10^{-8}$ [c^{-1}],

объект Отрадный $k=(0.34\pm0.06)$ [1/год] = $=(1.08\pm0.19)10^{-8}$ [c^{-1}].

Как видно, кинетические константы для разных объектов существенно различаются. В отличие от общей константы скорости компостирования K, константа скорости естественного разложения k индивидуальна для каждого из объектов. Связано это с тем, что каждая свалка уникальна как по строению, так и по составу отходов. По индивидуальной константе можно судить, как быстро протекают процессы разложения органики в той или иной свалке, и соответственно о том, как быстро свалка станет стабильной. Приведенные оценки констант k подтверждают наш первоначальный вывод об эффективности каждой из свалок, которые мы сделали, просто рассматривая графики на рис. 3, 4 и 5.

Начальная и конечная (квазиравновесная) величина СОВ в каждом образце индивидуальна. Однако исследуя процесс "в целом", мы приняли одно, общее значение параметра A_0 . Так же можно поступить и с параметром B. Расчет показывает, что средние значения величин B_i для каждого объекта отличаются незначительно: от 0.52 для Безенчука, до 0.57 для Отрадного. Поэтому мы можем принять среднее квазиравновесное значение СОВ для всех объектов: $B_0 = 0.55$. Теперь, полагая, что все $B_i = B_0$, можно, с помощью формулы (4) рассчитать среднее значение СОВ в свалке для любого условного момента времени Т. На рис. 6 этот расчет показан кривыми. Они представляют тренд процесса разложения органического вещества в каждой свалке. Точками на этом же рисунке представлены экспериментальные значения. Как видно, усредненные кривые в целом правильно описывают большую часть экспериментальных данных, хотя наблюдаются и выпадающие значения, отмеченные цифрами 6, 7, 8, и 9. К обсуждению причин появления этих выбросов мы и переходим.

Можно ожидать, что с увеличением глубины увеличивается и возраст образца. На рис. 7 пока-

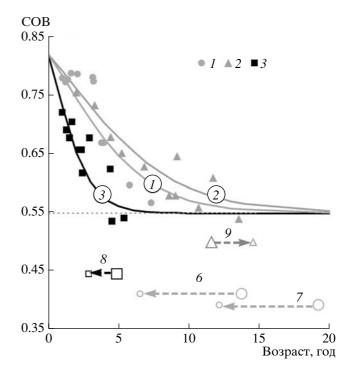


Рис. 6. Экспериментальные данные (точки) и усредненные тренды изменения СОВ (линии) для различных свалок: I — Отрадный, 2 — Безенчук, 3 — Кинель. Незакрашенными символами обозначены выпадающие образцы 6–9. Стрелками показаны их изменения при корректировке значений A_0 .

зана такая зависимость для расчетного возраста. Видно, что указанная закономерность наблюдается для объектов Кинель и Безенчук, где проводилась последовательная, послойная укладка отходов. Коэффициенты корреляции равны R = 0.9. Свалка Отрадный заполнялась неравномерно и поэтому четкой зависимости "глубина-возраст" здесь не наблюдается и R = 0.2 На рис. 7 отмечены два выпадающих образца (6 и 7) из объекта Отрадный. Они отличаются низким исходным значением СОВ и большим рассчитанным возрастом. На рис. 3 эти образцы также занимают аномальное положение. Аналогичные выбросы проявляются во всех рассмотренных объектах (например, образец 9 на рис. 4). Можно предположить, что эти образцы различаются по своему составу.

Попробуем изменить принятое нами ранее общее значение $A_0 = 0.82$ для таких образцов. При такой корректировке нужно учитывать связи между величиной СОВ в образце и его влажностью (рис. 8), а также зависимость от объемного веса (рис. 9).

Образец 8 полигона Кинель имеет большой объемный вес и низкое содержание ОВ в момент изъятия. При этом кривая кинетики компостирования этого образца на рис. 5 выпала. Это можно объяснить тем, что образец 8 состоит из промыш-

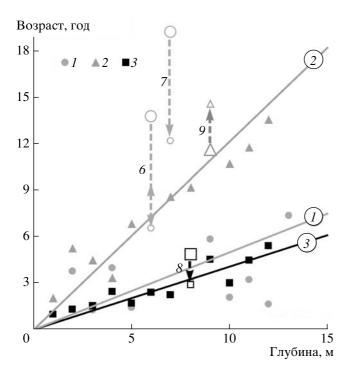


Рис. 7. Зависимость рассчитанного возраста от глубины отбора проб для различных свалок: I — Отрадный, 2 — Безенчук, 3 — Кинель. Незакрашенными символами обозначены выпадающие образцы 6—9. Стрелками показаны их изменения при корректировке значений A_0 .

ленных отходов. Тогда исходное значение СОВ в нем должно быть ниже, чем 0.82, например 0.6. Образец 9 с объекта Безенчук также исходно имел низкое значение СОВ, и в процессе компостирования эта величина изменилась незначительно (см. рис. 4). Однако в отличие от образца 8этот образец не принадлежит к промышленным отходам (об этом говорят его объемный вес и влажность). Отсюда следует вывод, что образец 9 за время пребывания на свалке потерял очень много OB. Это возможно при выполнении двух условий: образец был изначально богат легко разлагаемым ОВ, и в нем присутствовала соответствующая микрофлора. Принимая во внимание тот факт, что в Безенчукской свалке располагались агропромышленные отходы и осадки сточных вод, и одна из линз этих отходов располагается на глубине 8-9 м, можно предположить, что образец 9 состоит из отходов с высоким исходным содержанием легкоразлагаемого ОВ, и для него можно принять $A_0 = 0.9$.

Два образца 6 и 7 со свалки Отрадный отличаются по своим свойствам (влажность, объемный вес) от остальных образцов. Кроме того, их кинетические кривые компостирования (см. рис. 3) также выпадают, поэтому их исходное значение СОВ также нуждается в корректировке. Однако в данном случае сделать это трудно, так как нет

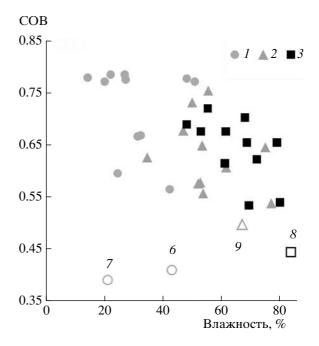


Рис. 8. Зависимость СОВ от влажности: I — Отрадный, 2 — Безенчук, 3 — Кинель. Незакрашенными символами обозначены выпадающие образцы 6—9.

никакой предварительной информации о нахождении в этой свалке линз, капсул промышленных отходов и т.д. Тем не менее, исходя из положения точек 6, 7 и 8 на рис. 8 и 9, можно предположить, что эти образцы также принадлежат к промышленным отходам с $A_0 \approx 0.5$.

На рис. 6 и 7 стрелками показано, как изменилось положение выпадающих образцов 6–9 после проведения корректировки индивидуальных величин A_0 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

По результатам исследований, приведенных в этой работе, можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что кинетика изменения СОВ при компостировании может быть описана реакцией первого порядка с выходом на равновесие. При этом константа скорости разложения ОВ является общей и не зависит от того, с какой свалки брались образцы. Нужно заметить, что построенной модели не следует придавать глубокого физикохимического смысла. Это всего-навсего эмпирическая зависимость, позволившая нам проанализировать имеющиеся данные и найти в них интересные связи и закономерности. Разумеется, содержательное описание этого процесса требует более сложных моделей. Однако обращает внимание хорошее согласие между моделью и экспериментальными данными (рис. 3-5), которое было достигнуто, несмотря на очевидную неоднородность образцов.

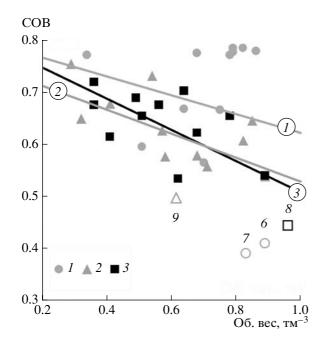


Рис. 9. Зависимость СОВ от объемного веса: 1 – Отрадный, 2 – Безенчук, 3 – Кинель. Незакрашенными символами обозначены выпадающие образцы 6–9.

2. Приведен метод оценки возраста образцов массива, взятых с разной глубины. Следует отметить, что эта процедура не является однозначной. Среди многих принятых допущений можно обратить внимание на возраст "стандартного" образца, принимаемый за один год. Если мы по тем или иным причинам изменим эту величину, например, увеличим до двух лет, то и все остальные значения возрастов, рассчитанные с его помощью, увеличатся пропорционально. Тем не менее из предложенной модели следует, что если имеется информация о времени захоронения хотя бы одного, типичного (т.е. не выпадающего) образца, то можно датировать и все остальные.

На рис. 10 показан результат сравнения предсказанного возраста $T_{\rm p}$ для образцов из полигона Кинель с возрастом $T_{\rm a}$, определенным по архивным данным. Как уже отмечалось, Кинель — это хорошо организованный полигон, на котором ведутся соответствующие записи. На графике показана также линия регрессии $T_{\rm p}=0.6T_{\rm a}$. По этому графику можно сделать два заключения. Во-первых, имеется хорошая корреляция между этими возрастами, и, во-вторых, присутствует систематическая мультипликативная "недооценка" возраста с коэффициентом 0.6. Иными словами, если бы мы приняли возраст первого "стандартного" образца не за 1 год, а за 1.7 года, то наклон соответствующей регрессии был бы равен 1.

3. Приведены оценки константы скорости изменения СОВ для различных свалок. Эти оценки также не следует расценивать как содержатель-

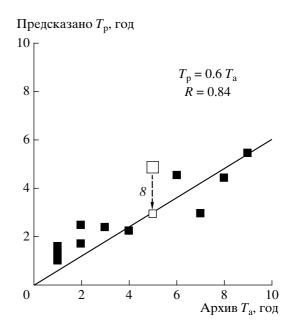


Рис. 10. Сравнение предсказанного (T_p) и архивного (T_a) возраста исследованных образцов для полигона Кинель. Незакрашенным символом обозначен выпадающий образец 8. Стрелкой показано его изменение при корректировке значения A_0 .

ные кинетические константы. Они дают лишь представление о сравнительной эффективности процессов трансформации отходов на различных свалках, подтверждаемое практическим опытом и здравым смыслом – в рассмотренных примерах хорошо организованный полигон оказался эффективнее, чем нелегальная свалка. Важность этого результата состоит в том, что с его помощью можно объективно сравнивать "качество" различных методов и приемов размещения отходов, руководствуясь не только практическим опытом, но и количественными характеристиками.

- 4. Обнаруженные аномалии оценки возраста отходов можно объяснить структурными особенностями тела массива. Это дает возможность обнаружения таких пространственных неоднородностей, как линзы осадков сточных вод, промышленные отходы и т.п. Проведенный анализ выпадающих образцов показывает, что учет взаимного расположения кривых кинетики компостирования способ выявления таких неоднородностей. При этом необходимо проводить комплексное рассмотрение всех имеющихся данных, таких как влажность, объемный вес и др. Эта задача будет подробно рассмотрена в последующей работе [8].
- 5. Исследование состояния и структуры свалки с помощью компостирования образцов ее тела трудоемкий и длительный процесс. Такой подход вряд ли можно назвать эффективным. Поэтому авторы невысоко оценивают практическую зна-

чимость проведенного исследования. У этой работы другое предназначение. Показав, что с помощью кинетического подхода можно оценивать как возраст, так и структуру свалок, мы будем использовать полученные результаты как референтные данные при построении моделей во второй части работы, в которой представим значительно более эффективный метод анализа многомерных данных, который можно кратко назвать хемометрическим подходом.

Авторы выражают искреннюю признательность рецензенту, который провел подробный и конструктивный анализ этой статьи, чем в значительной степени способствовал ее улучшению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вавилин В.А., Локшина Л.Я., Ножевникова А.Н., Калюжный С.В. Свалка как возбудимая среда // Природа. 2003. № 5. С. 54–60.
- Горский В.Г., Гриценко А.А., Швецова-Шиловская Т.Н. и др. Новое в подходе к моделированию и интерпретации концентрационного поля загрязнителя от источника гауссова типа // Химическая и биологическая безопасность. 2005. № 5. С. 9–15.
- 3. Инженерно-экологические изыскания для строительства: СП 11-102-97. М.: ПНИИИС Госстроя России, 1997. 41 с.
- 4. *Максимова Г.А., Померанцев А.Л.* Последовательное байесовское оценивание параметров регрессии // Завод. лаборатория. 1995. Т. 61. С. 432–435.
- 5. *Марчук Г.И*. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 320 с.
- 6. Методика выполнения измерений массовой доли золы, влаги (влажности) в твердых отходах гравиметрическим методом. М.: МПР РФ, 2002. 16 с.
- 7. Методика исследования свойств твердых отбросов. М.: Стройиздат, 1970. 144 с.
- 8. *Михайлов Е.В., Родионова О.Е., Померанцев А.Л.* Анализ структуры и состояния полигонов и свалок твердых бытовых отходов. Хемометрический подход// Геоэкология. 2009. № 2.
- 9. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Об одном методе решения обратной кинетической задачи по спектральным данным при неизвестных спектрах компонент // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45(4). С. 485–497.
- 10. Рыбакин Б.П. Компьютерное моделирование физических и биохимических процессов разложения органики на полигонах ТБО // Межд. конгресс по управлению отходами "Вайстек". М., 2005. С. 246.
- 11. Середа Т.Г., Файзрахманов Р.А., Костарев С.Н. Наукоемкие технологии в проектировании искусственных экосистем хранения отходов. Пермь:

- Перм. филиал Ин-та экономики УрО РАН, Перм. гос. техн. ун-т, 2006. 290 с.
- 12. Тупицина О.В. Рекультивации массивов органоминеральных отходов с использованием компостирования // Автореф. дис. ... канд. техн. наук., Самара: Самарский гос. технич. ун-т, 2006.
- 13. Чертес К.Л. Комплексная система подготовки и размещения органо-минеральных отходов в отработанных карьерах // Автореф. дис. ... докт. техн. наук, Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006.
- 14. *Чертес К.Л., Быков Д.Е.* Рекультивация карьеров отходами. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2005. 292 с.
- Экологическая биотехнология. / Под ред. К.Ф. Форстера и Д.А. Дж. Вейза. Пер. с англ. В.А. Дымишца. Л.: Химия, 1990. 360 с.
- Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Non-linear regression analysis: new approach to traditional implementations // J. Chemometrics. 2000.V. 14. P. 667–692.
- 17. Fitter Add-Inn. [On line], http://polycert.chph.ras.ru/fitter.htm [1 июня 2008].
- 18. Haarstrick A., Hempel D.C., Ostermann L., Ahrens H., Dinkler D. Modelling of the biodegradation of organic matter in municipal landfills // Waste Management & Research. 2001. V. 19. P. 320–331.
- 19. *Ham R.K.*, *Norman M.R.*, *Fritschel P.R.* Chemical characterization of Fresh Kills landfill and refuse // J. Environm. Eng. ASCE .1993. V. 119(6). P. 1176–1195.
- 20. Hamilton J.D., Reinert K.H., Hagan J.V., Lord W.V. Polymers as solid waste in municipal landfills // J. Air Waste Manag. Assoc. 1995. V. 45(4). P. 247–251.
- 21. *Komilis D.P.* A kinetic analysis of solid waste composting at optimal conditions // Waste Management. 2006. V. 26. P. 82–91.
- 22. *Mikhailov E.V.*, *Tupicina O.V.*, *Bykov D.E. et al.* Ecological assessment of landfills with multivariate analysis a feasibility study // Chemom. Inell. Lab. Syst. 2007. V. 88(1). P. 3–10.
- 23. Mora-Naranjo N., Meima J.A., Haarstrick A., Hempel D.C. Modelling and experimental investigation of environmental influences on the acetate and methane formation in solid waste// Waste Management. 2004. V. 24. P. 763–773.
- 24. *Smidt E., Lechner P.* Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses // Thermochimica Acta. 2005. V. 438. P. 22–28.
- 25. Vavilin V.A., Rytov S.V., Lokshina L.Ya., Pavlostathis S.G., Barlaz M.A. Distributed model of solid waste anaerobic digestion. Effect of leachate recirculation and pH adjustment // Biotechnol. Bioengn. 2003. V. 81(1). P. 66–73.
- Vavilin V.A., Rytov S.V., Pavlostathis S.G., Jokela J., Rintala J. A distributed model of solid waste anaerobic digestion: sensitivity analysis // Wat. Sci. Technol. 2003. V. 48(4). P. 147–154.