

## ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНОВ ТБО

**Ю. И. Скурлатов<sup>1\*</sup>, Е. В. Штамм<sup>1</sup>, В. О. Швыдкий<sup>2</sup>, Л. Н. Шишкина<sup>2</sup>,  
Л. В. Семеняк<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,

\*e-mail: [yskurlatov@gmail.com](mailto:yskurlatov@gmail.com)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

**Аннотация** – Предложен новый подход к решению вопросов безопасного хранения отходов на полигонах ТБО, основанный на предотвращении образования в теле полигона дурнопахнущих газов и растворимых в воде токсичных веществ. В основе подхода лежат результаты многолетних токсикологических исследований, проведенных авторами как на городских и производственных сточных водах, так и на природных водных объектах. Показано, что основную роль в формировании токсических свойств и природных, и сточных вод играют нерегистрируемые обычными аналитическими методами контроля водорастворимые соединения восстановленной серы (производные  $H_2S$ ), образующиеся в анаэробных условиях в сточных водах с высоким содержанием органических веществ и в толще донных отложений водоемов. Эти вещества инертны к  $O_2$ , но эффективно взаимодействуют с  $H_2O_2$ . При обработке сточных вод, в данном случае – дренажных вод полигона ТБО, стехиометрическими добавками пероксида водорода достигается практически полная их детоксикация.

**Ключевые слова:** полигоны ТБО, отходы, детоксикация, фильтрат, сточные воды, пероксид водорода, водорастворимые соединения восстановленной серы.

---

## POSSIBLE WAYS TO SOLVE PROBLEM OF SAFE EXPLOITATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS

**Yu. I. Skurlatov<sup>1\*</sup>, E. V. Shtamm<sup>1</sup>, V. O. Shvydkii<sup>2</sup>, L. N. Shishkina<sup>2</sup>,  
and L. V. Semenyak<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

\*e-mail: [yskurlatov@gmail.com](mailto:yskurlatov@gmail.com)

<sup>2</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>All-Russian Research Institute of Fish Industry and Oceanography, Moscow, Russia

Received November 30, 2018

**Abstract** – A new approach for solving issues of safe storage of wastes at municipal solid waste landfills is proposed, which is focused on preventing formation of foul-smelling gases and water-soluble toxic substances in the landfill body. The approach is based on the results of long-term toxicological studies conducted by the authors on both municipal/industrial wastewater and natural water bodies. It is shown that formation of toxic properties of both natural aquatic systems and waste waters is governed by water-soluble compounds of reduced sulfur ( $H_2S$  derivatives). These

compounds are formed under anaerobic conditions in waste waters with high organic matter levels and in the bottom sediments of water bodies and are undetectable by conventional analytical control methods. These substances are inert towards  $O_2$ , but are susceptible to interact effectively with  $H_2O_2$ . When treating sewage, in our case, drainage waters of landfill, stoichiometric additives of hydrogen peroxide achieve can provide their almost complete detoxification.

*Keywords:* municipal solid waste landfills, waste, detoxification, filtrate, wastewater, hydrogen peroxide, water-soluble compounds of reduced sulfur.

### ВВЕДЕНИЕ

С переходом человечества в индустриальную эпоху, когда стала стремительно расти доля городского населения, обострилась проблема ликвидации больших объемов отходов производства и потребления. К началу 70-х годов XX века до 90% отходов депонировали на свалках и полигонах. Однако по мере роста численности населения, формирования общества потребления и развития мегаполисов, дальнейшее наращивание массы отходов становится одной из наиболее актуальных угроз для среды обитания человека. Не обходит данная проблема стороной и Российскую Федерацию.

События, развернувшиеся в марте 2018 года на полигоне твердых бытовых отходов (ТБО) «Ядрово» вблизи г. Волоколамска, обнажили существующие в нашей стране проблемы в области обращения отходов. Суть проблемы заключается не только в нарастающем объеме отходов (от 18,8 млн. т в 1980 г. до 60 млн. т в 2013 г.) и связанных с этим ростом экологических проблем, но и в слишком малой степени промышленной переработки и рециркуляции отходов. В среднем по стране 97% отходов вывозятся из городов в пригороды на несанкционированные свалки либо на специально оборудованные полигоны ТБО, которых в России эксплуатируется более 1300, и только 8% из них отвечают санитарным требованиям.

В целом по стране полигоны занимают свыше 40 тыс. га земли, ежегодно для строительства новых полигонов захоронения ТБО отчуждается около 1 тыс. га земли под строительство 10-30 средних и малых полигонов.

В современном городе накапливается в среднем 250-300 кг твердых отходов на одного жителя в год, причем эта цифра ежегодно увеличивается на 4-6%. В составе ТБО, характерном для крупных городов России, преобладают макулатура (38,8%), пищевые отходы (26,8%), пластик (7%), текстиль (5%), стекло (4,4%), металлы (3,7%), дерево (1,0%).

В Москве, например, ежегодно образуется около 3,7 млн. т твердых бытовых отходов, в том числе 2,6 млн. т – в жилом секторе. До 92% отходов вывозятся в Московскую область на свалки и полигоны, общее число которых достигло ~300, из них 126 являются несанкционированными свалками. Остальные 8% отходов в основном сжигаются и только около 50 тыс. тонн используются как вторсырье.

Со всей очевидностью можно считать, что, полигоны еще длительное время останутся в России основным способом переработки ТБО. Основная задача – обустройство существующих полигонов, продление их жизни, уменьшение их вредного воздействия. Однако без системного, комплексного подхода к решению проблем сбора, хранения, переработки, обезвреживания, утилизации, захоронения отходов на государственном уровне все локально

предпринимаемые меры по снижению уровня негативного воздействия отходов на объекты окружающей среды окажутся в итоге малоэффективными.

Цель настоящей статьи – обобщение информации по проблемам утилизации отходов на полигонах ТБО и предложение способа детоксикации дренажных вод, образующихся на этих полигонах, с использованием пероксида водорода в качестве экологически чистого окислителя.

### **АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ СБОРА, ПЕРЕРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ НА ПОЛИГОНАХ ТБО**

Пока что значительная часть образовавшихся/образующихся отходов поступила/поступает на полигоны ТБО. По большому счету, на данный момент должны быть решены две основные задачи:

1) обеспечить превышение скорости продвижения отходов по «цепочке» сбор-сортировка-переработка-вторичное использование над скоростью образования и складирования отходов на действующих полигонах ТБО;

2) обеспечить безопасность хранения отходов на действующих полигонах ТБО как потенциальных источников загрязнения воздушной среды, подземных и поверхностных водных объектов.

Если решение первой задачи требует формирования целой отрасли по раздельному сбору и переработке отходов, состоящей из множества предприятий – поставщиков отходов/переработчиков/потребителей вторсырья, то решение второй задачи сводится к необходимости разработки наиболее эффективных и безопасных для окружающей среды и населения способов эксплуатации/обслуживания действующих/законсервированных полигонов.

Данная задача должна решаться конкретно для каждого полигона с учетом его местонахождения, технологии формирования и «возраста» - этапа биохимической деструкции органического вещества, жизненного цикла полигона, условий складирования, предварительной обработки отходов и пр. Необходимое условие – мотивация владельцев полигонов в соблюдении требований экологической безопасности с применением передовых технологий эксплуатации и рекультивации полигонов.

Одним из реальных путей сокращения затрат на транспортировку отходов и повышения экологической безопасности при их хранении является прессование бытовых отходов, компактное складирование прессованных брикетов.

Загрязнение окружающей среды отходами производства/потребления можно в разы уменьшить, если перед захоронением выбрать из отходов вторсырье: макулатуру, пластмассу, текстиль, черные и цветные металлы и др.

В самом общем виде собираемые централизованно отходы могут быть условно разделены на 3 группы:

1. Отходы, пригодные к вторичному использованию после *механической переработки*. Это в основном отходы, образующиеся в результате реконструкции, разборки и строительства зданий и сооружений – преимущественно твердые минеральные отходы.

2. Твердые и гетерофазные, преимущественно, органические отходы, пригодные к вторичному использованию после их *химической или биологической переработки*. Это – и промышленные отходы, вторичное использование которых на предприятии нерентабельно, и бытовые отходы, отходы сферы ЖКХ и сферы обслуживания.
3. Отходы, не поддающиеся рециклизации или переработке и *подлежащие захоронению*.

На этапе формирования/сбора отходов необходимо в максимальной степени избегать смешения разных групп отходов, должны быть отлажены процедуры раздельного сбора отходов и сортировки смешанных отходов. В значительной мере это – задачи организационного плана, их решение требует как направленного образовательно-просветительского воздействия с целью повышения экологического сознания населения и работников предприятий, так и создания необходимой инфраструктуры для раздельного сбора, сортировки и временного складирования отходов.

Первый этап – сбор и сортировка *отходов производства*.

Это – основной источник образования отходов первой и третьей групп (бой и остатки строительных материалов, железные конструкции, отходы бетона, грунты, шламы и пр.) и частично – второй группы (отходы древесины, иловые осадки очистных сооружений и прочие отходы, которые могут быть переработаны для дальнейшего использования или сожжены). Обязанность раздельного сбора образующихся отходов производства должна быть вменена предприятиям законодательно.

Второй этап – сбор и сортировка *отходов потребления*.

На данном этапе отходы разделяются на потенциальные источники вторичного сырья (отходы второй группы)– изделия из черных и цветных металлов, из стекла, из пластмассы, бумажно-картонные изделия, пищевые отходы и пр. и отходы, которые подлежат дальнейшей переработке, сжиганию или захоронению. По каждому виду отходов, которые являются потенциальными источниками вторичного сырья или энергии, должны создаваться цеха/предприятия по их переработке в доступные для дальнейшего использования продукты потребления. Образующиеся при работе данных предприятий отходы поступают в общий цикл обращения с отходами производства.

Ключевой момент по завершении стадии сортировки отходов производства/потребления связан с организацией дальнейшей «судьбы» отсортированных отходов. В отсутствие потребителя продуктов переработки этих отходов они рано или поздно попадут на полигоны ТБО, хотя и в переработанном виде. Решение данной проблемы невозможно без участия государства. Речь идет о создании заинтересованности действующих, либо специально создаваемых предприятий в использовании вторичного сырья. В мотивации нуждаются как переработчики вторичного сырья, так и потенциальные потребители их продукции. Фактически стоит задача создания целой отрасли по переработке/утилизации отходов, организации

производственной цепочки: сбор-сортировка-переработка-сбыт/использование продукции.

В настоящее время в разрозненном, практически не востребовавшем виде существует множество технологий переработки органических отходов с получением полезных продуктов, в частности – их механическая и последующая термическая обработка с образованием горючих жидкостей: биологические методы с образованием горючих газов (метана), либо сельскохозяйственных удобрений.

В России в последние годы внимание концентрируется на строительстве мусоросжигательных заводов (МСЗ), поскольку несортированная часть бытовых отходов, имеющих преимущественно органическую природу, является источником энергии при их сжигании. К началу реформы системы обращения с отходами (2015 г.) в России официально работали 6 МСЗ, из них 3 в Москве и по одному в Мурманске, Пятигорске и Владивостоке. Последние три завода – ветераны российского мусоросжигания, отходы на них сжигаются без какой-либо предварительной сортировки; с экономической точки зрения эти заводы не могут жить без дотаций.

В ближайшее время в рамках национального проекта «Чистая страна» планируется строительство трех МСЗ в Подмосковье и одного – в Татарстане. В год на каждом заводе будет сжигаться до 300 тыс. т отходов и вырабатываться 12 МВт электроэнергии. Следует, однако, отметить, что при сжигании отходов стоимость одного МВт электроэнергии установленной мощности (14 млн. руб.) примерно в 20 раз превышает существующие нормы для энергоустановок. При этом до 70–80% стоимости МСЗ составляют расходы на очистку дымовых газов.

При сжигании органических отходов без глубокой очистки продуктов горения неизбежно загрязнение воздушной среды, в том числе и такими опасными веществами, как диоксины. Кроме того, при сжигании каждые 45 тыс. т ТБО в атмосферу выбрасывается 1 т мелкодисперсных частиц. В свете выявленных проблем, связанных с образованием токсичных продуктов сгорания бытовых отходов, в январе 2017 г. Еврокомиссия выпустила коммюнике о необходимости отказа от строительства мусоросжигательных заводов там, где их нет, и о сокращении их использования там, где они существуют. На повестке дня – отказ ЕС от мусоросжигания в пользу предотвращения образования отходов и их максимального рециклинга.

В условиях недостатка кислорода органические отходы, складированные на полигоне ТБО (свалке), подвергаются анаэробному брожению, что приводит к формированию в толще полигона (свалочном теле) *биогаза* – называемого также «свалочным газом».

Химический состав, интенсивность и продолжительность эмиссии биогаза индивидуальны для каждого полигона, зависят от качественного и количественного состава складированных отходов, местных природных условий, возраста объекта.

Процесс разложения ТБО, на 55-70% состоящих из органических соединений, протекает во многом идентично процессу сбраживания сильно

загрязненных сточных вод или осадка очистных сооружений городской канализации. В результате этого процесса образуется биогаз, имеющий теплоту сгорания 18900–25100 кДж/м<sup>3</sup> (4500–6000 ккал/м<sup>3</sup>) и следующий усредненный состав: метан – 50–65%, диоксид углерода – 30–45%, водород – 0,7%, сероводород – 1–2%, ароматические углеводороды – 0,5%, галогеноароматические углеводороды – 0,2%, сложные эфиры – до 1%. Средняя влажность биогаза – 35–40%.

«Свалочный газ» обладает выраженным токсичным действием и неприятным раздражающим запахом. После прекращения эксплуатации полигона и его перекрытия анаэробное разложение отходов с выделением биогаза продолжается еще около 10 лет.

Для последующего рассмотрения вопросов обеспечения безопасной эксплуатации полигонов ТБО важно отметить, что «свалочный газ» содержит сероводород, который может образовывать множество производных – летучих и водорастворимых соединений восстановленной серы.

Для использования биогаза в энергетических целях, в частности, для производства электричества, требуется его достаточное количество и стабильное давление. Обычно образование биогаза на полигонах характеризуется непостоянством объема и низким давлением (30–40 мм вод. ст.). В среднем, при разложении 1 м<sup>3</sup> ТБО в первые 15–20 лет выделяется до 1,5 м<sup>3</sup>/год биогаза, после чего интенсивность выделения биогаза резко сокращается. Количество электроэнергии, которое можно получить с 1 м<sup>3</sup> биогаза составляет 1,8 кВт/ч.

При концентрации биогаза в воздухе свыше 15% он может самовозгореться и взорваться. Во избежание накопления больших объемов пожаро-, взрывоопасных газов в толще свалочного тела полигона должно быть предусмотрено устройство дренажной системы для сбора и удаления биогаза через специальные вертикальные выпуски (перфорированные трубы), встроенные в тело полигона.

Помимо свалочного газа, в результате протекания в недрах полигона биохимических процессов разложения органических веществ, сопровождающихся образованием воды, слеживания и отжимания воды из влажных отходов, а также фильтрации атмосферных осадков через свалочное тело образуется **фильтрат**, представляющий собой коричнево-бурую жидкость, имеющую смешанный запах ароматических углеводородов, аммиака, гнилостных соединений и пр.

Свалочный фильтрат является основным фактором негативного воздействия полигонов ТБО на водные объекты окружающей среды. Защита горных пород зоны аэрации, подземных и поверхностных вод от загрязнения фильтратом в период эксплуатации полигона достигается благодаря наличию естественного геохимического барьера или искусственно создаваемому защитному экрану, устраиваемому в основании полигона, а также системы выполнения послойной изоляции ТБО грунтом.

Сбор и удаление фильтрата осуществляется с помощью дренажной системы, обеспечивающей отведение фильтрата по дну котлована в

изолированные водоприемные емкости, расположенные за пределами площадки складирования отходов.

Для крупного полигона московского региона в среднем количество фильтрата составляет от 300 до 800 м<sup>3</sup>/сут. Высокая токсичность фильтрата делает необходимым создание для его обезвреживания очистных сооружений. Процесс очистки значительно осложняется тем, что состав фильтрата не стабилен, зависит от этапа жизненного цикла полигона и при хранении отходов претерпевает значительные изменения.

На ранних стадиях эксплуатации полигона отходы подвергаются аэробной деструкции – под действием аэробных микроорганизмов разлагаются, главным образом, легкоокисляемые фракции ТБО (пищевые отходы) с образованием жирных кислот, углекислого газа и воды. Со временем содержание отдельных классов органических соединений в составе фильтрата уменьшается в последовательности: летучие кислоты жирного ряда, низкомолекулярные альдегиды, аминокислоты, углеводы, пептиды, гуминовые кислоты, фенолы и полифенолы, фульвокислоты.

Объем фильтрационных (дренажных) вод в зависимости от влажности отходов и климатических условий обычно составляет 25-50% от массы складываемых отходов. Существенным отличием фильтрата от других типов сточных вод является неравномерность их накопления в течение года за счет сезонных колебаний уровня атмосферных осадков. Наибольший объем фильтрата образуется в паводковый и осенний периоды.

Фильтраты ТБО содержат биологически трудноокисляемую органику, в частности, галогенорганические соединения (ГОС), азотсодержащие органические соединения, обладают высокими значениями показателя химического потребления кислорода (ХПК). Их санитарно-эпидемиологическая опасность усугубляется содержанием патогенных микроорганизмов.

Переход ионов металлов в фильтрат, как в аэробных, так и в анаэробных условиях, составляет не более 0,1%, при этом концентрация ионов металлов в фильтрате может изменяться в широких пределах в зависимости от их начального содержания в ТБО.

Компоненты фильтрата можно объединить в следующие четыре группы:

- основные элементы и ионы: кальций, магний, железо, натрий, аммоний, карбонаты, сульфаты, хлориды;
- рассеянные металлы: марганец, хром, никель, свинец, кадмий;
- органические соединения, измеряемые химическим (ХПК) и биохимическим (БПК) потреблением кислорода, различные индивидуальные органические вещества;
- микроорганизмы
- взвешенные вещества.

На практике принято различать так называемый «молодой» и «старый» фильтрат. «Молодой» фильтрат образуется на начальной стадии эксплуатации полигона после 2–7 лет складирования и захоронения ТБО и длится 5–10 лет. Этот фильтрат характеризуется значением рН 6,0–7,2, высокими значениями ХПК (900–40000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>) и БПК<sub>5</sub> (600–27000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>), содержанием цинка

2,0–16,0 мг/дм<sup>3</sup>; состав органических соединений представлен летучими органическими кислотами жирного ряда (1400–6900 мг/дм<sup>3</sup>). Факт преобладания низкомолекулярных кислот среди идентифицированных органических соединений указывает на то, что в твердой и жидкой фазах толщи бытовых отходов аэробная деструкция органических веществ протекает относительно быстро.

«Старый» фильтрат формируется в основном по окончании активной эксплуатации полигона и характеризуется значениями pH 7,5–8,5, пониженным содержанием как трудноокисляемых (ХПК = 450–9000 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>), так и легкоокисляемых органических соединений (БПК<sub>5</sub> = 20–700 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>) и органических кислот (5–1100 мг/дм<sup>3</sup>), а также цинка (0,09–3,5 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание других регистрируемых в фильтрате веществ – аммонийного азота (27–5000 мг/дм<sup>3</sup>), ГОС (195–6200 мг/дм<sup>3</sup>), железа (3–500 мг/дм<sup>3</sup>), кальция (50–2300 мг/дм<sup>3</sup>), магния (25–600 мг/дм<sup>3</sup>), марганца (0,3–32 мг/дм<sup>3</sup>), сульфат-ионов (25–950 мг/дм<sup>3</sup>), хлорид-ионов (300–12500 мг/дм<sup>3</sup>) меняется в течение жизненного цикла полигона незначительно и определяется, в основном, разбавлением фильтрата.

### ТЕХНОЛОГИИ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЛИГОНОВ ТБО

Большинство предлагаемых технологий очистки фильтрата полигонов ТБО представляют собой не результаты внедрений технологий или установок в практику, а результаты теоретических расчетов и экспериментальных работ. Комплексная технология включает следующие блоки очистки:

- 1) предварительная обработка – обработка реагентами, отстаивание, электрохимическое окисление, ультрафильтрационная очистка;
- 2) глубокая очистка и обессоливание сточных вод с использованием 2-х ступенчатого обратного осмоса и с последующей утилизацией концентрата обратного осмоса в тело полигона;
- 3) сорбционная очистка от низкомолекулярной органики;
- 4) дезинфекция очищенной воды ультрафиолетом.

В процессе электрохимического окисления происходит обеззараживание воды образующимся в воде активным хлором, что актуально для органолептических показателей, учитываемых при эксплуатации установки (убирается гнилостный запах фильтрата).

Мембранная обратноосмотическая технология обеспечивают высокую степень очистки фильтрата полигона от химического загрязнения, полное удаление микробного, вирусного, паразитарного загрязнения.

Утилизация концентрата путем возврата/закачки его в тело полигона исключает такие типовые решения, как выпаривание, сжигание или сгущение жидкого продукта реагентами.

### ПЕРОКСИД ВОДОРОДА КАК КЛЮЧ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИГОНОВ ТБО

Наш многолетний опыт работы на очистных сооружениях и на природных водных объектах показал, что в анаэробных условиях, будь то в

трубопроводах и отстойниках сточных вод, или в иловых осадках и донных отложениях с большим содержанием органических веществ, наряду с сероводородом и его летучими (дурнопахнущими) производными, образуются **водорастворимые соединения восстановленной серы**, которые эффективно взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и в то же время инертны к  $\text{O}_2$  [1]. Эти вещества не задерживаются очистными сооружениями аэробной биологической очистки (аэротенками) и, поступая в поверхностные водные объекты, приводят к интоксикации природной водной среды [2] – вода становится токсичной для гидробионтов с интенсивным водообменом с водной средой, в водоем-приемнике сточных вод формируются условия, благоприятные для размножения патогенной микрофлоры, «цветения» сине-зеленых водорослей.

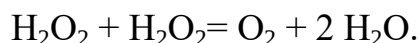
Добавление стехиометрических количеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  к сточной или природной воде, содержащей токсичные вещества восстановительной природы, приводит к их **детоксикации** [3], что открывает возможность использования  $\text{H}_2\text{O}_2$  для обезвреживания сточных вод в качестве экологически чистого окислителя, более эффективного, чем  $\text{O}_2$ .

В качестве модели многокомпонентного химического состава фильтрата мы использовали так называемый «черный щелок», образующийся в процессе сульфатной варки целлюлозы. Частично, на уровне долей процента, черный щелок попадает в состав сточных вод целлюлозно-бумажного производства (ЦБП). Оказалось, что даже при 5000-кратном разбавлении чистой водой черный щелок проявляет токсическое воздействие на гидробионтов различного трофического уровня [4]. В частности, разбавленные растворы черного щелока и сточные воды ЦБП оказываются токсичными в отношении рыб, вызывая у них эффект увеличения активности монооксигеназных ферментов (МФО-индукцию) печени рыб [5], что приводит к нарушению репродуктивной функции и гибели рыб. Попытки очистить сточные воды ЦБП с применением наиболее распространенных методов очистки не привели к снижению их токсических свойств, детоксикация сточных вод достигалась лишь при их нанофильтрации [6]. В то же время малые добавки пероксида водорода устраняли эффект МФО-индукции, вызываемый растворами черного щелока у рыб, приводили к детоксикации сточных вод ЦБП [7, 8]. Аналогичный эффект детоксикации под действием малых добавок пероксида водорода установлен и в случае городских сточных вод [3]. Оказалось, что токсические свойства и черного щелока, и сточных вод ЦБП или городских сточных вод, обусловлены появлением в воде водорастворимых соединений восстановленной серы, которые эффективно окисляются пероксидом водорода. Эти соединения не обладают выраженными аналитическими свойствами, содержание их в воде законодательно не контролируется, да и токсический эффект их становится значим на уровне крайне низких концентраций – порядка  $10^{-7}$  М [9]. Метод их определения основан на титровании проб воды пероксидом водорода.

При оценке фактического воздействия сточных вод полигона ТБО на водные экосистемы необходим контроль не только обычно контролируемых токсикантов, но и содержания в фильтрате веществ, титруемых пероксидом водорода, при этом главным интегральным показателем является токсичность

сточных вод, определяемая методами биотестирования [10, 11]. Соответственно, при оценке опасности фильтрата для водных экосистем необходим токсикологический контроль сточных вод полигона на разных стадиях их очистки. С большой степенью вероятности, в случае фильтрата, как и в случае черного щелока, значительный эффект его детоксикации будет достигнут при воздействии  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В силу двойственной природы молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пероксид водорода может служить и донором, и акцептором восстановительных эквивалентов  $\{2\text{H}\}$ . В результате пероксид водорода склонен к диспропорционированию, когда одна молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  служит донором, другая – акцептором:



Во внутриклеточных процессах данная реакция катализируется ферментом каталазой – самым «быстрым» из известных биологических катализаторов. В неферментативных процессах реакция катализируется ионами переходных металлов, из которых в нейтральной водной среде наиболее эффективны катализаторы на основе ионов и комплексов меди, железа и марганца.

Поскольку в многокомпонентном составе складированных на ТБО отходах присутствуют и биологические, и неорганические катализаторы распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в условиях затрудненной диффузии атмосферного кислорода в теле полигона пероксид водорода может использоваться в качестве источника (переносчика)  $\text{O}_2$ . Тем самым, с целью предотвращения развития анаэробных процессов может быть рекомендована закачка в тело полигона разбавленных растворов пероксида водорода. Поскольку при растворении атмосферного кислорода концентрация  $\text{O}_2$  в воде составляет около  $2 \cdot 10^{-4}$  М, присутствие в водной фазе ТБО пероксида водорода даже на уровне  $10^{-4}$  М предотвратит развитие анаэробных процессов, сопровождающихся образованием горючих газов и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Основные вопросы, на которые предстоит ответить при анализе эффективности предлагаемого подхода применительно к конкретному полигону ТБО – какова скорость потребления  $\text{O}_2$  и какова скорость распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в тела полигона. От ответа на эти вопросы зависит требуемый объем и концентрация закачиваемого в толщу полигона раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отдельный вопрос – как быстро происходит каталитический распад пероксида водорода в фильтрате после окисления реакционноспособных соединений восстановленной серы. Если этот процесс достаточно медленный, можно рассмотреть возможность использования для закачки в тело полигона фильтрата, обработанного избыточным по отношению к титруемым веществам количеством пероксида водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе предлагаемых способов безопасной эксплуатации полигонов ТБО лежит предположение о том, что основной вклад в токсичность фильтрата вносят, как и в случае городских сточных вод или сточных вод ЦБП,

водорастворимые соединения восстановленной серы, которые эффективно взаимодействуют с пероксидом водорода при полной инертности по отношению к  $O_2$ . Из известных примеров столь «избирательной» реакционной способности можно привести аминотиольные комплексы одновалентной меди состава 1 : 1 [12, 13] и наночастицы сульфида железа  $FeS$  [14]. Возможно, существуют и другие, пока не установленные водорастворимые соединения восстановительной серы, избирательно взаимодействующие с  $H_2O_2$ . Во всяком случае, образование и аминотиольных комплексов меди, и кластеров/наночастиц сульфида железа в фильтрате вполне вероятно.

Если предположение о присутствии в фильтрате высокотоксичных соединений с избирательной по отношению к  $H_2O_2$  реакционной способностью подтвердится, открывается возможность резко снизить затраты на его детоксикацию, а возврат фильтрата после его обработки пероксидом водорода в тело полигона будет способствовать насыщению толщи свалочного тела кислородом.

Остается пока открытым вопрос о возможном масштабе практической реализации предлагаемого подхода. Этот вопрос касается, прежде всего, необходимого объема пероксида водорода для детоксикации фильтрата и для поддержания аэробной среды в теле полигона. Без проведения натурных исследований ответы на поставленные вопросы носят умозрительный характер. В качестве ориентировочной оценки можно привести пример детоксикации сточных вод [3]. При содержании водорастворимых веществ-восстановителей в фильтрате, как и в сточных водах, на уровне  $10^{-4}$  М на детоксикацию фильтрата (стехиометрическое окисление веществ-восстановителей) в объеме  $1000 \text{ м}^3/\text{сутки}$  суточная потребность пероксида ( $x$ ), поставляемого потребителям в концентрации 10 М (33%), составит 10 л ( $10 \text{ М} \cdot x \text{ л} = 10^{-4} \text{ М} \cdot 10^6 \text{ л}$ ). При оптовой стоимости пероксида водорода порядка 15 тыс. руб./т стоимость 10 л составит 150 руб. Даже если концентрация восстановителей в фильтрате окажется в 100 раз выше и суточный расход составит не 10 л, а тонну; затраты на детоксикацию фильтрата составят 15 тыс. рублей в сутки. В любом случае необходима экспериментальная проверка применимости предлагаемого подхода к решению проблемы безопасной эксплуатации полигонов ТБО.

### ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ состояния проблемы сбора, переработки и хранения отходов на полигонах ТБО показал необходимость применения системного подхода к решению задач по увеличению доли отходов, участвующих в рециклизации, и снижению уровня негативного воздействия полигонов ТБО на окружающую среду и здоровье населения.
2. На основе результатов многолетних исследований в области очистки городских и промышленных сточных вод с параллельным токсикологическим контролем эффективности очистных сооружений установлено, что основной вклад в токсичность сточных (и природных) вод вносят неконтролируемые традиционными аналитическими методами водорастворимые соединения восстановительной природы, отличительной

особенностью которых является высокая эффективность взаимодействия с пероксидом водорода при полной инертности по отношению к молекулярному кислороду.

3. Опираясь на имеющийся опыт по детоксикации природных и сточных вод, предложен малозатратный способ очистки/детоксикации дренажных вод полигонов ТБО (фильтрата) с использованием пероксида водорода в качестве экологически чистого окислителя, эффективно взаимодействующего с сероводородом и его неконтролируемыми токсичными водорастворимыми производными.
4. Возвращение обработанного избытком пероксида водорода фильтрата в тело полигона позволит затормозить или даже остановить протекание в толще полигона анаэробных процессов, сопровождающихся образованием взрыво-, пожароопасных, токсичных и дурнопахнущих газов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.*

#### Список литературы:

1. Фрог Б.Н., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В. // Вестник МГСУ. 2012. № 6. С. 105.
2. Дука Г.Г. Экологическая химия сточных вод. В кн.: Экологическая химия водной среды (под ред. Ю.И.Скурлатова). Материалы II Всес. школы (Ереван, 1988), М.: ИХФ АН СССР, 1988, с. 271.
3. А.с. 1464432 СССР, 1986.
4. Скурлатов Ю.И., Гусельникова Н.Е., Штамм Е.В. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 1998. № 2. С. 24.
5. Munkittrick K.R., Van der Kraak G.J., McMaster M.E., Portt C.B. // Environ. Toxicol.Chem. 1992.V. 11. P.1427.
6. Hewitt L.M., Carey J.H., Dixon D.G., Munkittrick K.R. Examination of bleached kraft mill effluent fraction for potential inducers of mixed function oxygenase activity in reinbow trout. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents(Ed. Servos M.R., Munkittrick K.R., Carey J.H., van der Kraak G.J.). DelrayBeach, Florida: St. LuciePress, 1996. P. 79.
7. Максименко П.Ю., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. и др.// Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2000. № 4. С. 63.
8. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Швыдкий В.О. и др.// Хим. физика. 2015. Т. 34. № 6. С. 22.
9. Штамм Е.В.Редокс-состояние водной среды и вопросы воспроизводства рыбных ресурсов. В кн.: Экологическая химия водной среды. Материалы I Всес. школы (Кишинев, 1985). Под ред. Ю.И. Скурлатова. М.: ЦМП ГКНТ, 1988. С. 278.
10. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Козлова Н.Б. и др. // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 2. С. 232.
11. Штамм Е.В., Шишкина Л.Н., Козлова Н.Б. и др. // Водоснабжение и санитарная техника, 1997. № 10. С. 18.
12. Багян Г.А., Королева И.К., Уфимцев А.В. и др. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 51.

13. Дятчина О.В., Семеняк Л.В., Скурлатов Ю.И. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1255.
14. Байкова И.С., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В., Скурлатов Ю.И. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 86.

## References:

1. Frog B.N., Skurlatov Yu.I., Shtamm E.V., Vichutinskaya E.V. // Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012. No. 6. P. 105 [in Russian].
2. Duka G.G. Ecological chemistry of waste waters. In: Ecological chemistry of aquatic environment. Ed. by Yu.I. Skurlatov. Proceedings of II All-Russian School, Yerevan, 1988. M.: ICP RAS of the USSR, 1988. P. 271 [in Russian].
3. Author certificate 1464432, USSR, 1986 [in Russian].
4. Skurlatov Yu.I., Gusel'nikova N.E., Stamm E.V. et al. // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and sanitary technique]. 1998. No. 2. P. 24 [in Russian].
5. Munkittrick K.R., Van der Kraak G.J., McMaster M.E., Portt C.B. // Environ. Toxicol.Chem. 1992.V. 11. P.1427.
6. Hewitt L.M., Carey J.H., Dixon D.G., Munkittrick K.R. Examination of bleached kraft mill effluent fraction for potential inducers of mixed function oxygenase activity in reinbow trout. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. Ed. by Servos M.R., Munkittrick K.R., Carey J.H., van der Kraak G.J. DelrayBeach, Florida: St. LuciePress, 1996. P. 79.
7. Maksimenko P.Yu., Skurlatov Yu.I., Stamm E.V. et al. // Vestnik RUDN. Ser. Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti [RUDN Journal of Ecology and Life Safety]. 2000. No. 4. P. 63 [in Russian].
8. Stamm E.V., Skurlatov Yu.I., Shvydky V.O. et al. // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. No. 3. P. 421. DOI:10.1134/S1990793115030197.
9. Stamm E.V. Redox-state of aquatic environment and issues of reproduction of fish resources. In: Ecological chemistry of aquatic environment. Proceedings I All-Russian School. Chisinau, 1985. Ed. by Yu.I. Skurlatov. M.: TsMP GKNT, 1988. P. 278 [in Russian].
10. Stamm E.V., Skurlatov Yu.I., Kozlova N.B. et al. // Vodnye resursy [Water Resources]. 2011. V. 38. No. 2. P. 232 [in Russian].
11. Stamm E.V., Shishkina L.N., Kozlova N.B. et al. // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and sanitary technique]. 1997. No. 10. P. 18 [in Russian].
12. Bagiyan G.A., Koroleva I.K., Ufimtsev A.V. et al. // Khimicheskaya fizika. 2005. V. 24. No. 6. P. 51 [in Russian].
13. Dyatchina O.V., Semenyak L.V., Skurlatov Yu.I. // Khimicheskaya fizika. 1992. V. 11. No. 9. P. 1255 [in Russian].
14. Baikova I.S., Stamm E.V., Vichutinskaya E.V., Skurlatov Yu.I. // Russian J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. No. 2. P. 251. DOI: 10.1134/S1990793109020122.