

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНА СУТНІСТЬ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ЗВАЛИЩНОГО ГАЗУ З ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ**

© О. Dmitruk

### **PHYSICO-CHEMICAL ESSENCE OF THE PROCESS FORMATION LANDFILL GAS FROM SOLID HOUSEHOLD WASTE**

Розглянуто сучасний стан поводження з твердими побутовими відходами в Україні. Виконана оцінка морфологічного складу ТПВ на прикладі полігонах м. Дніпро. Проаналізована фізико-хімічна сутність процесу утворення звалищного газу з твердих побутових відходів. Наведений аналіз впливу емісії метану на виникнення «парникового ефекту» та екологічний вплив на організм людей, що живуть поблизу полігону.

Рассмотрено современное состояние обращения с твердыми бытовыми отходами в Украине. Выполнена оценка морфологического состава ТБО на примере полигонах м. Днепр. Проанализирована физико-химическая сущность процесса образования свалочного газа из твердых бытовых отходов. Приведенный анализ влияния эмиссии метана на возникновение «парникового эффекта» и экологическое воздействие на организм людей, живущих вблизи полигона.

**Вступ.** Тверді побутові відходи (ТПВ), що утворюються у великій кількості (що займають значні території, що забруднюють навколишнє середовище) і часто не знаходять господарського використання, є постійно поновлюваними вторинними енергетичними ресурсами і представляють інтерес, перш за все, для місцевої енергетики. Вони мають порівняно високим енергетичним потенціалом і досить ефективно можуть конвертуватися в паливо і енергію. Використання відходів в якості вторинних енергетичних ресурсів є важливою складовою частиною енергозбереження і сприяє зниженню забруднення навколишнього середовища.

**Стан питання.** В Україні сфера поводження з відходами регулюється Законом України «Про відходи» та низкою інших підзаконних актів і нормативно-правових документів [1]. Відповідно до Закону до відходів належать будь-які речовини, матеріали і предмети, що утворилися в процесі виробництва або споживання, а також товари (продукція), які повністю або частково втратили свої споживчі властивості і не мають подальшого використання за місцем утворення чи виявлення, і від яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися шляхом утилізації чи видалення.

Норма накопичення ТПВ в сучасному місті 250 - 700 кг/чол. на рік. У розвинених країнах ця величина щорічно зростає на 4-6%, що втричі перевищує темпи приросту населення [2]. На умови утворення відходів впливають кліматичні особливості населених місць, їх крупність, щільність, добробут населення та ін.

Протягом останніх 8-10 років обсяг утворення ТПВ в Україні зростає, при цьому спостерігається зміна морфологічного складу на користь макулатури і полімерів за рахунок зниження частки харчових відходів. Це пов'язано зі значним зростанням споживання упакованих продуктів і товарів, а також зі зміною раціону харчування більшості громадян. Морфологічний склад ТПВ залежить також від безлічі факторів, включаючи пори року, кліматичні зони та об'єкти накопичення. В середньому частка органічної речовини на суху масу відходів становить 68-80% [3]. У таблиці 1 представлені параметри морфологічного складу ТПВ міста Дніпро в залежності від сезонів року.

Таблиця 1

Середні морфологічні показники складу ТПВ м. Дніпро  
(по сезонах року і середньорічні),% до загальної маси

№ п/п	Компоненти ТПВ	Пори року				Середньорічні значення	
		Зима	Весна	Літо	Осінь	2015 р.	2016 р.
1.	Папір, картон	34,5	36,0	33,0	29,1	33,2	38,4
2.	Харчові відходи	32,5	28,0	35,6	44,2	35,1	27,6
3.	Дерево, листя	0,9	2,8	1,7	2,6	2,0	2,1
4.	Текстиль	5,6	5,5	3,8	4,8	4,9	5,8
5.	Шкіра, резина	0,3	0,6	0,3	0,3	0,4	1,2
6.	полімерні матеріали	4,8	3,9	3,6	3,0	3,8	4,9
7.	Метал чорний	2,5	2,6	3,3	2,0	2,6	0,3
8.	Металкольоровий	0,5	0,3	0,7	0,3	0,5	0,1
9.	Скло	4,0	4,5	4,3	3,4	4,1	5,6
10.	Каміні, кераміка	0,7	0,8	1,0	0,8	0,8	1,1
11.	Небезпечні відходи (батареї, побутова хімія, нітрофарби, ліки, отрутохімікати та ін.)	0,2	-	0,5	0,2	0,2	0,4
12.	Відсів менш 16 мм	10,1	12,0	10,4	8,1	10,1	10,2
	Щільність, т/м <sup>3</sup>	0,2	0,18	0,21	0,25	0,21	0,23
	Вологість, %	45,9	44,6	50,5	57,4	49,6	49,5
	Зольність, %	28,5	30,1	37,8	34,7	32,8	33,0

**Основна частина.** Оцінка морфологічного складу ТПВ за останні роки (2015-2016 рр.) показала суттєву зміну складу ТПВ, зросла частка полімерних матеріалів, яка склала в середньому 16,9% мас., папір, картон до 38% мас., текстиль 7,8% мас., скло 7,2% мас., що свідчить про зростання споживання упакованих товарів і продуктів. Істотно знизився вміст чорних і кольорових металів в складі ТПВ, відповідно, це пов'язано з попереднім сортуванням відходів, що утворюються і ефективною роботою пунктів по збору металобрухту. У складі відходів переважають харчові відходи і папір. Дані по усередненому морфологічному складом ТПВ м. Дніпро незначно відрізняються від аналогічних показників для міст України [4].

Незважаючи на значні зусилля та явні позитивні результати, поки не вдається зменшити потік сміття та організувати його повторне використання в необхідних масштабах. Перспектива використання ТПВ в енергетичних цілях велими приваблива, так одночасно дозволяє вирішувати серйозні проблеми забруднення навколишнього середовища урбанізованих територій.

Використання ТПВ в якості джерела альтернативного виду палива пов'язано з певними труднощами через низькі енергетичні характеристики, присутності потенційно небезпечних елементів, що володіють високою токсичністю.

Тому розробка ефективних і безпечних технологій енергетичного використання ТПВ є актуальним завданням.

Одним з основних видів антропогенного впливу звалищ і полігонів ТПВ на навколишнє середовище є забруднення атмосферного повітря звалищного газом (ЗГ), що утворюється в результаті природного біологічного розкладання органічних компонентів, складованих на звалищах відходів. Основними компонентами ЗГ є метан (40 - 60%) і діоксид вуглецю (30 - 45%). Теплота згоряння ЗГ становить 18 - 25 МДж/м<sup>3</sup>. Метан і вуглекислий газ належать до парникових газів, при цьому парниковий ефект метану в 21 раз перевищує парниковий ефект вуглекислого газу. На неізольованих українських звалищах утворення метану є причиною їх самозаймання, що призводить до пожеж і виділенню в атмосферу значної кількості токсичних речовин, які є продуктами неповного згоряння горючих компонентів відходів.

Полігони ТПВ завжди привертали увагу фахівців через небезпеку для навколишнього середовища відбуваються в них процесів. Основною проблемою полігонів є забруднення атмосферного повітря викидами ЗГ, а також поверхневих і ґрунтових вод токсичним фільтратом.

Щорічна емісія метану (цінного енергетичного компонента біогазу) з поверхні звалищ земної кулі оцінюється в розмірі 75-95 млн т. (близько 9,4% від загального потоку метану в атмосферу). Це можна порівняти з потужністю основних біогенних джерел метану [5]. Сьогодні гостро стоїть проблема стабілізації концентрації в атмосфері цього газу, одного з основних планетарних джерел парникового ефекту. Тому утилізація біогазу побутових відходів набуває найважливіше значення для зниження антропогенної емісії метану. Крім того, метан є причиною самозагорання звалищних відкладень, так як при його взаємодії з повітрям створюються горючі і вибухонебезпечні суміші, що призводить до сильного забруднення атмосфери токсичними речовинами.

*Фізико-хімічна сутність процесу утворення звалищного газу з твердих побутових відходів.* У природних умовах процес метанового бродіння відбувається в місцях підвищеного вмісту органічних речовин - в болотах, або мулистих опадах прісноводних екосистем. Цей процес був відкритий в 1776 році А.Д. Вольтою. [6].

Перший етап - гідроліз органічних сполук, тобто розкладання високомолекулярних органічних сполук анаеробними бактеріями, синтезують гідролази. бактерії роду *Clostridium*, *Rumicoccus*, *Cellobacterium*, *Bacteroides* розщеплюють целюлозу, *Clostridium*, *Butyrovibrio*, *Bacteroides*, *Lachnospira*, - пектин,

Bacteroides, Butyrovibrio, Selenomonas - крохмал, Bacteroides, Clostridium, Selenomonas, Bifidobacterium, Megasphaera - білки. Другий етап - ацидогенез, тобто перетворення продуктів гідролізу біополімерів в суміш кислот (лактат, формиат, ацетат, пропіонат) і спиртів (етанол, пропанол, бутанол, ацетон, метанол) з виділенням  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  за участю кислотоутворюючих мікроорганізмів - бактерій сімейств Lactobacielaceae, Enterobactcriaceae, Streptocoseaceae, бактерії пологів Clostridium, Butyi pro vibrio і ін. Третій - метаногенез, тобто освіту метану і діоксиду вуглецю під дією ферментів метаногенних бактерій. Усі метаногенні бактерії класифікуються за тринадцятьма видами: Methanobacterium, Methanobrevibacter, Methanosphaera, Methanothermus, Methanococcus, Methanolobus, Methanococoides, Methanomicrobium, Methanospirillum, Methanogenium, Methanoplanus, Methanosarcina, Methanothervix.



Рис. 1. Загальна схема процесу біометаногенеза

Сформульовані п'ять фаз розкладання твердих побутових відходів в звалищній товщі [7]. Перша фаза - ацидогенна, тобто аеробне розкладання з виділенням вуглекислого газу. Тривалість цієї фази становить перші 10-15 днів з моменту розміщення відходів. Друга фаза - анаеробне розкладання без виділення метану або кисле бродіння. Третя фаза - анаеробне розкладання з непостійним виділенням метану або змішане бродіння.

Тривалість другої і третьої фаз становить від 180-500 днів до 2-10 років.

Четверта фаза - анаеробне розкладання з постійним виділенням метану (до 50-75% від загального обсягу біогазу) або метанове бродіння, яке триває від 10 до 30 років.

Найбільший енергетичний вихід метану спостерігається при взаємодії оксиду вуглецю з водою, на другому місці взаємодія вуглекислого газу з воднем.

П'ята фаза - загасання анаеробних процесів або метаногенеза може тривати від ста до тисячі років. Слід зазначити, що кислотність середовища полігону, окислювально-відновний потенціал, склад органічних і хлоровмісних елементів в тілі полігону зберігаються незмінними протягом тисячоліття [8]. Реакції, що протікають в анаеробних умовах в тілі полігону при гнитті відходів, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

<i>Хімічні реакції</i>	<i>Енергетичний вихід CH<sub>4</sub>, кДж/моль</i>
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	190,4
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	130,4
$4\text{HCOO}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$	119,5
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	103,0
$4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$	74,0
$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+$	74,0
$4(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$	74,0

З табл. 2 випливає, що найбільший енергетичний вихід метану спостерігається при взаємодії оксиду вуглецю з водою, на другому місці взаємодія вуглекислого газу з воднем.

Процес утворення біогазу на полігонах твердих побутових відходів залежить різних параметрів складеться з багатьох стадій. Тому для здійснення управління процесом утворення біогазу на полігонах слід прагнути до оптимальних умов метаногенеза. В даний час процес утворення метану на полігонах недостатньо вивчений і для кожного з полігонів окремо неможливо визначити і описати процеси, що відбуваються всередині на хімічному рівні. Отже, чітко відстежувати процеси і регулювати їх неможливо, тільки спостерігаючи за полігоном з початку його виникнення або за допомогою експериментального моделювання. Знання процесів і вміння управляти ними може відкрити можливості для отримання прибутку від змісту полігону за рахунок збору і утилізації біогазу, а потім використання його на прилеглих промислових підприємствах або транспортування по газопроводах в райони споживання. Крім того, заходи зі збору та утилізації біогазу несуть і екологічний ефект, поступово оздоровлюючи райони захоронення побутових відходів шляхом зниження викидів метану і вуглекислого газу в атмосферу. Тому при вивченні біохімічних процесів, а також прогнозування емісії ЗГ на полігоні ТПВ створюються моделі газоутворення, що враховують в собі вплив основних факторів. Чим більше таких факторів враховано в моделі, тим вірогідніше опис процесу і точніше прогноз.

*Екологічний вплив емісій біогазу з полігонів ТПВ на організм людей, що живуть поблизу полігону.* Біогаз (ЗГ) відноситься до групи газів бродіння і болотних газів. Якщо біогаз утворюється в товщі звалища у вигляді неконтрольованих емісій, то це неминуче призведе до забруднення навколишнього середовища. Принципово можливі шкідливі впливи викидів біогазу на полігонах можна класифікувати наступним чином [9]:

1. фізіологічні шкідливі впливи - це поняття включає ефект отруєння (токсичний вплив) через наявність певних речовин або явища задухи (оскільки приплив біогазу призводить до зниження вмісту кисню) для людини, тварин і рослин. Деякими прикладами такої небезпеки є: небезпека задухи внаслідок

проникнення насиченого газом повітря в підвали будинків або при спорудженні свердловин на полігоні; небезпека отруєння через окремих компонентів газу при роботах на полігоні; пошкодження рослинності (асфіксія кореневої системи) при рекультивативній поверхні через вихід ґрунтового повітря;

2. хімічні шкідливі впливи - цей вид впливу характерний для полігонів з активною дегазацією. Йдеться про корозійних пошкодженнях газопроводів, ущільнень, арматури;

3. фізичні шкідливі впливи - такі дії можуть привести при наявності або при відсутності тиску до пожежонебезпечної ситуації, якщо станеться загоряння вибухонебезпечної суміші біогазу і повітря. Приклади таких явищ: небезпека вибуху в замкнутому просторі при змішуванні метану і повітря в певній галузі концентрацій; небезпека пожежі;

4. негативний вплив запаху - поряд з іншими впливами біогазу велике значення має проблематика органолептичних властивостей біогазу полігонів ТПВ. Навантаження від запаху обумовлені наявністю домішок таких компонентів як сірководень, органічні сполуки сірки (меркаптани), різні ефіри, алкілбензоли і ін. Ці речовини з інтенсивним запахом часто в малих кількостях надають шкідливий вплив на здоров'я мешканців прилеглих населених пунктів.

ЗГ з ТПВ, що потрапляючи в атмосферу бере участь у так званому «парниковому ефекті». Міжнародна «Конвенція про запобігання глобальної зміни клімату», зобов'язує країни-учасниці мінімізувати викиди в атмосферу «парникових газів», таких як діоксид вуглецю і метан.

Середовищем, що піддається негативному впливу в процесі захоронення відходів, є ґрунт, суміжна з полігоном. В результаті забруднення ґрунту, суміжній з полігоном, може статися накопичення токсичних речовин в травах і чагарниках і передача накопичених шкідливих сполук далі по харчовому ланцюгу (рослина - тварина - людина).

Емісії ЗГ, що надходять у природне середовище формують негативні ефекти як локального, так і глобального характеру. Таким чином, сплеск захворювань населення, що проживає поблизу полігону, обумовлена токсичними властивостями газоподібних викидів.

**Висновки.** Проаналізувавши фізико-хімічні процеси утворення біогазу на полігонах твердих побутових відходів та морфологічні показники складу ТПВ м. Дніпро, можна зробити висновки, що біогаз з полігонів твердих побутових відходів є антропогенним фактором впливу на популяцію людини. Його вплив залежить від обсягів, тривалості і ореолу розсіювання в атмосферному повітрі і проявляється в зростанні рівня захворюваності населення.

#### Перелік посилань

1. Закон України «Об отходах». Ведомости Верховного Совета Украины (ВВР), 1998, № 36-37. Доступно по ссылке:<http://zkon1.rada.gov.ua/laws/show/187/98-%D0%B2%D1%80>
2. Гринин А.С. Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка// Гринин А.С., Новиков В.Н.- М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. – С. 336.

3. Коровяка Є.А. Регенерація метана, виделяемого мусорними свалками, и возможности его утилизации в Днепропетровском регионе/ Коровяка Є.А., Манукян Е.С., Василенко Е.А.// Геотехнічна механіка. – Д.:2014.- №117.-С.215-224.
4. Ye.A. Koroviaka. Prospects to Use Biogas of Refuse Dams of Dnipropetrovsk Region (Ukraine) as Alternative Energy Carrier/Ye.A. Koroviaka, V.O. Rastsvietaiev, O.O. Dmytruk, V.V. Tykhonenko. //Mechanics, Materials Science & Engineering.: 2017.- №11
5. Гелетуха Г.Г. Сквжина в пригороде. Утилизация свалочного газа/ Гелетуха Г.Г., Матвеев Ю.Г., Копейкин К.К. // Деньги и Технологии.: 2002.- №4.-С. 34-37.
6. Саловарова В.П., Эколого-биотехнологические основы конверсии растительных субстратов/ Саловарова В.П., Козлов Ю.П. М.: РУДН, 2001. - С. 331
7. Вайсман Я.И., Управление метаногенезом на полигонах твердых бытовых отходов/ Вайсман Я.И., Вайсман О.Я., Максимова С.В. – Пермь, ПГТУ, 2003.- С. 232
8. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. - М.: Колос, 2000. – С. 232
9. Вавилин В.А. Ускорение процессов разложения твердых бытовых отходов на городской свалке как активной среде // Экология урбанизированных территорий, 2006. - №4.-С. 62-67.

#### ABSTRACT

**Purpose.** To substantiate physico-chemical essence of the process formation landfill gas from solid household waste

**The methodology** is to determine indicators for seasons of the year, the morphological composition of solid household waste on the example of the dumps of the city of Dnipro

**Findings.** To substantiate physico-chemical essence of the process formation landfill gas from solid household waste. The morphological parameters of the solid waste composition at the landfills in the Dnieper are established. It is established that the impact of landfill gas on the population depends on the volume, duration and halo of scattering in the atmospheric air and manifested in the increase in the incidence rate

**The originality** this is to establish the morphological composition of solid household waste

**Practical implications** is to development of the morphological composition of solid household waste at the example of the landfills in the city of Dnipro

**Keywords:** *landfill gas, biogas, ecology, greenhouse effect, morphological composition of solid waste*