

Ю. І. ФОРДЗЮН (Мукачівський державний університет), Й. Й. ЛУЧКО (ДІТ)
І. П. ПОЛЮЖИН (Національний університет «Львівська політехніка»)

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ЦЕОЛІТУ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО ВПЛИВУ НА СПОРУДИ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

Розглянуто проблему зменшення викидів парникових газів від побутових відходів на сміттєзвалищах. Досліджено гниття трави, як модельного об'єкту, протягом двохрічного періоду в полімерних упаковках. Встановлено особливості використання природного цеоліту для поглинання водяної пари та вуглекислого газу в умовах гниття трави.

Ключові слова: парникові гази, антропогенний вплив, природний цеоліт, водяна пара

Вступ

Антропогенний вплив сміттєзвалищ на навколишнє середовище пострадянських країн вивчений та досліджений недостатньо. Дана проблема є особливо актуальною в умовах глобалізації та урбанізації, як для мегаполісів, так і для населених пунктів менших за своїми розмірами. Це обумовлено, з одного боку, збільшенням кількості побутових відходів, а з іншого боку використанням полімерних упаковок: пляшок, банок, пакетів, індивідуальних упаковок, а також використанням полімерних пакетів для зберігання, переміщення побутових відходів до централізованих смітників та сміттєзвалищ. Актуальність проблеми зумовлена також суб'єктивними чинниками – відсутністю належної паспортизації сміттєзвалищ, недостатнім рівнем екологічної свідомості, як комунальних служб, так і суспільства. Слід зауважити, що законопроект Міністерства регіонального розвитку, будівництва і житлово-комунального господарства «Про обмеження виробництва, використання, ввезення і розповсюдження в Україні полімерних пакетів», що вступить в силу з 1 січня 2013, спрямований переважно на поліпшення стану благоустрою міст, а не на кардинальне розв'язання існуючої проблеми.

Однак міжнародна законодавча сфера в галузі створення національної системи інвентаризації викидів відповідно до міжнародних стандартів [1], може сприяти розв'язанню екологічних проблем сміттєзвалищ. Україна у жовтні 1996 року ратифікувала Конвенцію ООН зі зміни клімату (Закон № 435/96-ВР від 29.10.96, ВВР, 1996, № 50, ст. 227). Зміна клімату є глобальною проблемою довкілля пов'язаною з глобальним потеплінням – прогресуючим, поступовим підвищенням температури поверхні Землі. Це призводить до парникового ефекту, пагубної зміни клімату в глобальних масштабах

і обумовлено парниковими газами (чадний газ CO , вуглекислий газ CO_2 , вуглеводні: метан CH_4 , етан C_2H_6 і ін.). Результати останніх досліджень підтверджують те, що причиною глобального потепління є людська діяльність, ймовірність природних, а не антропогенних причин зміни клімату на планеті складає не більше 5 % [2].

Постановка завдання

Киотський протокол є міжнародною угодою, яка зобов'язує країни учасників скоротити викиди парникових газів. Основними парниковими газами на Землі є: водяна пара (H_2O), компонент який є відповідальним приблизно за 36...70 % парникового ефекту (без урахування хмар), вуглекислий газ (CO_2) – 9...26 %, метан (CH_4) – 4...9 % і озон (O_3) – 3...7 %. В даній роботі здійснено аналіз літературних даних стосовно механізму процесу гниття побутових відходів та можливого антропогенного впливу продуктів гниття на парниковий ефект.

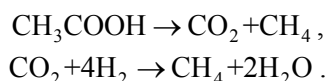
Мета даної роботи полягає в оцінці рівнів викидів основних складників парникових газів та інших шкідливих газоподібних викидів від сміттєзвалищ, оскільки згідно міжнародного законодавства в цій галузі, національна інвентаризація зобов'язана включати повний спектр шкідливих викидів. Це дозволить здійснити рекомендації щодо практичних заходів для зниження антропогенного впливу на довкілля викидів та відходів сміттєзвалищ.

Об'єкти та методи досліджень

Механізм парникового ефекту достатньо простий. Звичайне сонячне випромінювання при безхмарній погоді і чистій атмосфері порівняно легко досягає поверхні Землі, поглинається поверхнею ґрунту, рослинністю і ін. Нагріті поверхні віддають теплову енергію знову

в атмосферу, але вже у вигляді довгохвильового теплового випромінювання, яке частково розсіюється, а також поглинається молекулами парникових газів (зокрема CO_2 поглинає 18 % теплоти, що віддається), і при цьому збільшується інтенсивність теплового руху молекул та підвищується температура повітря.

Відомо [3], що процес гниття побутового сміття відбувається під дією двох типів бактерій сімейства ацидогенів і метаногенів. Ацидогени здійснюють первинний розклад сміття до летких карбонових кислот, зокрема мурашина, оцтова, пропіонова та масляна, які під дією метаногенів перетворюються до вуглекислого газу та метану за такими брутто схемами реакцій:



Склад газоподібних продуктів гниття представлений в табл. 1 вказує на те, що він суттєво може збільшувати парниковий ефект. Газоподібні продукти гниття побутових відходів містять 50...75 % метану та вуглекислого газу, а також незначну кількість сірководню (біля 3 %), кисню (біля 2 %) та водню (біля 1 %). Такий біогаз може використовуватись як низькокалорійне паливо, або після збагачення метаном, як звичайний горючий газ.

Таблиця 1

**Склад продуктів гниття побутових відходів
(типовий склад біогазу)**

№ з/п	Речовина	Концентрація, % об'ємні
1	Метан, CH_4	50...75
2	Вуглекислий газ, CO_2	25...50
3	Азот, N_2	0...10
4	Водень, H_2	0...1
5	Сірководень, H_2S	0...3
6	Кисень, O_2	0...2

Слід, зазначити, що вуглекислий газ техногенного походження і зокрема той, який поступає від сміттєзвалищ, слід розглядати як забруднювач. Встановлено, що щорічний приріст концентрації диоксиду вуглецю в атмосфері складає більше 0,3 % від вмісту CO_2 в атмосфері (0,0387 % об.) і постійно збільшується [4].

Враховуючи те, що міські сміттєзвалища є серйозним джерелом забруднення навколишнього середовища, а існуюча система інвентаризації викидів знаходиться на стадії становлення, на наш погляд, представляє інтерес ви-

користання сорбентів для знешкодження продуктів гниття побутових відходів.

Нами досліджуються продукти гниття різних видів побутових відходів. В даній роботі, як достатньо простий модельний об'єкт побутових відходів, використовували траву, скошену газонокосилкою. В пляшки ПЕТФ з широкими горловинами місткістю 1 або 1,5 дм³ було поміщено 250 або 500 грам свіжоскошеної трави та цеоліт в різних пропорціях приблизно 25 % та 47 % від загальної маси суміші (табл. 2). Порошок цеоліту був доданий в межах 33...36 % та 88...90 % від маси модельного відходу відповідно проби (2-1; 1-1) та (2-2; 1-2). Проби з індексом 2 – гниття в прозорих пляшках, проби з індексом 1 – непрозорі пляшки білого кольору.

Процес гниття здійснювався протягом двох років в замкнутому просторі пляшки при сезонно змінних температурах, що на наш погляд, максимально моделює умови гниття в природних умовах в полімерній упаковці. Було використано два види пляшок: прозорі та непрозорі з метою визначення можливого впливу світла на процес. В кінці процесу гниття було проведено зважування пляшок і встановлено зменшення їх маси, що очевидно відбулася за рахунок виходу з пляшок водяної пари через коркові різьбові з'єднання, оскільки на початкових стадіях процесу в пляшках утворився певний надлишковий тиск, та дифузії крізь полімерні стінки пляшок (див. табл. 2). Очевидно, основна втрата маси припадає на видяну пару і це підтверджується тим, що трава всередині пляшок після дворічного переду була майже сухою. Втрата маси в прозорих пляшках була приблизно в 2,72 рази більшою ніж в пляшках непроникних для світла, що можна пояснити більшою проникливістю полімеру, з якого були виготовлені ці пляшки, а також меншою кількістю світлової енергії через стінки непрозорих пляшок.

Після дворічного періоду провели початковий аналіз газоподібних продуктів гниття на вміст вуглекислого газу методом газотвердофазової хроматографії за умов, які дані в табл. 3, а типова хроматограма приведена на рис. 1 (під піком повітря виходить також метан). Кількісний аналіз проводили методом абсолютного калібрування за висотою хроматографічного піку CO_2 . За цими даними можна оцінити фактичні об'єми викидів, як вуглекислого газу так і інших газів за типовими розрахунковими пропорціями у відповідності до кількості відходів.

Співвідношення компонентів у досліджуваних пробах

Проба	Маса трави, грами	Маса цеоліту, грами	Масова частка цеоліту у початковій суміші, %	Різниця між масою проб на початку та в кінці процесу, грами	Зменшення маси проб відносно завантаження трави, %
1-0	250	0	0	63	25,2
1-1	250	85	25,37	63	25,2
1-2	250	225	47,37	63	25,2
2-0	500	0	0	341	68,2
2-1	500	182	26,69	341	68,2
2-2	500	440	46,81	340	68,0

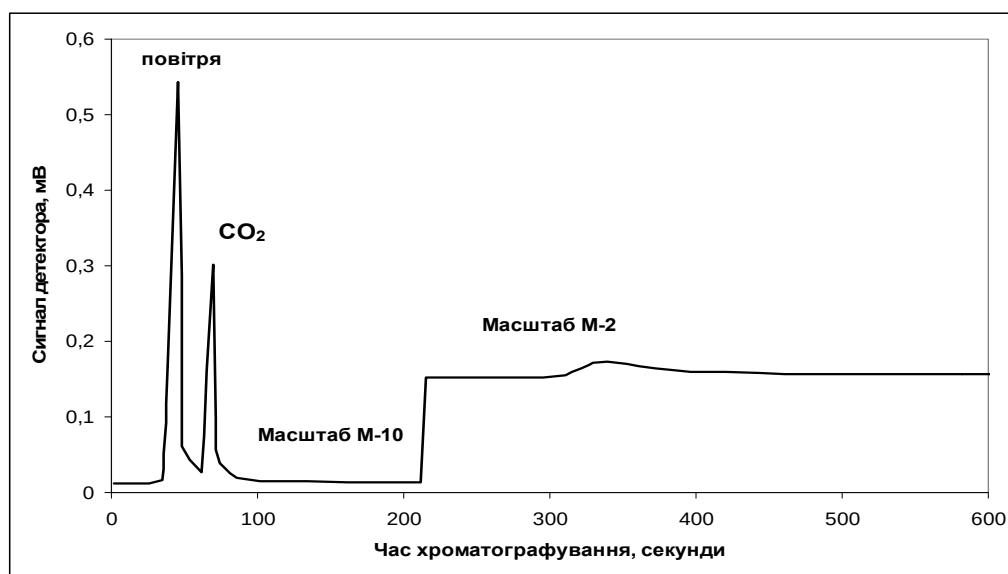


Рис. 1. Типова хроматограма досліджуваної газової суміші

Умови хроматографування

№ з/п	Параметр	Значення
1	Марка приладу	Цвіт-100
2	Детектор	за теплопровідністю
3	Струм детектора	120 мА
4	Температура детектора	25 °С
5	Нерухома фаза	Полісорб-1, зерніння 0,25...0,50 мм (пористий полімер – спів-полімер дивінілбензолу та стиролу)
6	Довжина колонки	3 метри
7	Діаметр колонки	3 мм
	Температура колонки	25 °С
7	Газ-носії	водень (H ₂)
8	Витрата газу-носія	25 см ³ /хв
9	Об'єм дозуючої петлі	0,5 см ³

Результати та їх обговорення

Нами зроблено техніко-економічне обґрунтування щодо вибору сорбенту (табл. 4). Для порівняльної характеристики сорбентів [5, 6] враховувались: традиційні параметри сорбентів – розмір частинок, внутрішня пористість, середній діаметр пор, площа питомої поверхні, а також маслоспоживність сорбенту, тобто здатність утримувати, локалізувати жирні речовини, що можуть потрапляти в ґрунт. Маслоспоживність сорбенту – це показник стандартизований і виражається у кількості олії льону, яку здатен поглинути сорбент. Було встановлено, що як сорбент для локалізації шкідливих викидів від продуктів гниття, доцільно використовувати природний мінерал – цеоліт. Цеоліт в вигляді порошку або гранул різного дисперсного складу отримують шляхом подрібнення природного мінералу-цеоліту на заводі у місті Хуст (Закар-

патська область, Україна) із загальною пористістю 33 % та здатністю до поглинання водяних парів при відносній вологості 98 % в межах 13,5...14,5 гр H₂O/100 гр при 20 °С. Цеоліт Сокирицького родовища – це природний алюмогідро-силікат лужних та лужноземельних металів кристалічної структури з вмістом клиноптилоліту 65...80 %.

Кожна цеолітова частинка має безліч наскрізних пор діаметром 2...10 ангстрем. Цеоліт здатен адсорбувати як молекули води, так і CO₂, H₂S, CH₄, N₂O, інші органічні, неорганічні речовини, нафтопродукти, масла жири та продукти їхнього розпаду. Цеоліт володіє адсорбційними, іонообмінними, каталітичними, бактерицидними та іншими цінними властивостями, що пояснюється високою мікропористістю, питомою поверхнею та алюмосилікатною природою.

Таблиця 4

Техніко-економічне обґрунтування щодо вибору сорбенту

Адсорбент	Внутрішня пористість %	Густина, кг/м ³	Маслоспоживність, грам олії на 100 г сорбенту	Ціна за 1 кг, центи
Польовий шпат		2600	30	5
Крейда		2700	5...16	3...9
Тальк		2710	55...59	5
Каолін		2580	32...60	12
Барит		4400	11	12
Діатоміт	-	2050	88	15
Гідроокис алюмінію	20...60	2420	30...60	18
Аеросил		1950	170	15
Цеоліт	34	2370	170	5

Встановлено, що концентрація вуглекислого газу в досліджуваних пробах, яка є результатом гниття побутових відходів, відповідає межах, що приведені в літературі і знаходиться в діапазоні 25...50 % (див. табл. 1). Виявлено суттєве зниження кількості вуглекислого газу до 6...9 % в пробі з 88 % вмістом цеоліту в прозорій пляшці ПЕТФ, ймовірно через вплив світла на гниття на відміну від такої ж проби (1-2), де кількість енергії світла була значно меншою (табл. 5).

Розрахунок кількості вуглекислого газу, яку виділяють 500 грам побутових трав'яних відходів, на основі приблизної оцінки газового простору досліджуваних модельних об'єктів та результатів газохроматографічного аналізу представлені в табл. 6.

Отримані результати свідчать про складність процесу гниття навіть відносно простих за складом модельних досліджуваних проб на основі свіжоскошеної трави і при цьому можна частково інтерпретувати ці результати на основі механізму сорбції газів цеолітом. Максимальний розмір молекул, які можуть проникнути в пори цеоліту, контролюється діаметром каналів пор. Ефективний діаметр пор цеоліту (м. Хуст), використовуваного в роботі, складає 4 Ангстрем. На початку процесу, який відбувається в замкнутому просторі полімерної пляшки, газовий простір насичується парами води, що виділяються з свіжоскошеної трави і цеоліт, як молекулярне сито, поглинає воду.

Результати визначення концентрації вуглекислого газу для модельних проб гниття свіжоскошеної трави в полімерній упаковці з добавкою природного цеоліту

№ з/п	Проба	Концентрація CO ₂ , % об.	Додано цеоліту, % від маси модельного відходу	Орієнтовна частка газового простору % (візуально)
1	Проба 2-0 (прозора)	27...29	0	80
2	Проба 2-1 (прозора)	29...32	10	70
3	Проба 2-2 (прозора)	6...9	25	30
4	Проба 1-0	38...42	0	-
5	Проба 1-1	23...25	10	-
6	Проба 1-2	50...53	25	-

Таблиця 6

Кількісна оцінка викидів вуглекислого газу для досліджуваних проб

Проба трави 500 грам у прозорій ПЕТФ пляшці (1,5 дм ³)	Приблизна оцінка об'єму газового простору, см ³	Концентрація CO ₂ , % об.	Об'єм CO ₂ у пляшці, см ³	Маса CO ₂ у пляшці, грами
Без цеоліту	1200	27...29	336	0,66
36 % цеоліту	1000	29...32	310	0,61
88 % цеоліту	450	6...9	32	0,06

Очевидно, активні центри цеоліту в чисельних порах стають зайнятими молекулами води і цеоліт вже майже не поглинає інші гази. Цьому сприяють менші розміри молекул води в порівнянні з молекулами вуглекислоти та коефіцієнти дифузії (наприклад, при 20 °С в повітрі $D(\text{H}_2\text{O}) = 0,242 \text{ см}^2/\text{с}$ та $D(\text{CO}_2) = 0,160 \text{ см}^2/\text{с}$) – вода в 1,5 рази швидше дифундує ніж вуглекислий газ. Це пояснює, той експериментальний факт, що концентрація вуглекислого газу суттєво не зменшується до тих пір поки не з'явився вільний від води надлишковий цеоліт (проби, де цеоліту є 80 % від маси трави).

В подальшому за рахунок дифузійних процесів, які відбувалися протягом тривалого часу (2 роки), водяні пари покидали простір пляшки, а вуглекислий газ частково сорбувався на цеоліті, що відобразилося у зменшенні його концентрації в пробі (2-2). В пробі (1-2) такого зменшення не спостерігалось, тому, що, очевидно, не було дії світла, про що свідчить майже в три рази менша втрата води пробамі в непрозорих пляшках. Як наслідок, в цеоліті не було створено вакансій для подальшої адсорбції диоксида вуглецю.

Очевидно, такий механізм послідовної селективної сорбційної дії цеоліту на пари води та вуглекислий газ міг бути одним із варіантів локалізації продуктів гниття побутових відходів,

що відбуваються в полімерній упаковці при гнитті побутових відходів.

Отримані початкові результати гниття досліджуваних проб за параметром концентрації вуглекислого газу, можуть бути покладені в основу однієї з ймовірних математичних моделей для оптимізації технічного рішення для зниження впливу побутових відходів на склад атмосферного повітря. Однак, створення, перевірка та удосконалення будь-якої математичної моделі потребує більшої кількості результатів експериментальних досліджень.

Висновки

1. На 500 г побутових відходів викиди вуглекислого газу в умовах, що моделюють процес гниття побутових відходів в полімерній упаковці, можуть становити 0,66 грами. Використання як сорбенту цеоліту (88 % від маси модельного відходу), дозволяє зменшити кількість вуглекислого газу орієнтовно в 10 разів, тобто до 0,06 грам.

2. Результати досліджень показують перспективність використання цеоліту для локалізації неконтрольованих викидів вуглекислого газу, а також інших складників біогазу в атмосферу. Для оптимізації технологічних параметрів використання природного сорбенту цеоліту для зменшення викидів газів процесу гниття побу-

тових відходів необхідно провести додаткові детальні дослідження як на відповідних модельних об'єктах, так і для сумішей справжніх побутових відходів при їх складуванні у полімерних упаковках на сміттєзвалищах.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Канадсько-Українська програма екологічного співробітництва. Рекомендації щодо створення національної системи оцінки викидів із джерел та абсорбції поглиначами парникових газів відповідно до міжнародних стандартів [Текст]. – К.: Інститут загальної енергетики НАНУ, 2002.
2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений [Текст]: справочн. изд. В 2 ч. Ч. 1: Пер. с англ. / под ред. С. Калверта, Г. М. Инглунда. – М.: «Металлургия», 1988. – 760 с.
3. Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води [Текст]: навч. посіб. /

В. М. Савицький, В. К. Хільчевський, О. В. Чунарьов. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2007 – 152 с.

4. Glen, P. Peters Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008–2009 global financial crisis [Текст] / P. Peters Glen. – Nature Climate Change 2012, ISSN: 1758-678X, EISSN: 1758-6798 – P. 2-4.
5. Справочник по композиционным материалам [Текст]. В 2 кн. Кн. 2 / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А. Б. Геллера и др.; (под ред. Б. Э. Геллера). – М.: Машиностроение, 1988. – 584 с.
6. Кузнецов, И. Е. Оборудование для санитарной очистки газов [Текст]: справочник / И. Е. Кузнецов, К. И. Шмат, С. И. Кузнецов; под общей ред. И. Е. Кузнецова. – К.: Техника, 1989 – 304 с.

Надійшла до редколегії 03.04.2012.

Прийнята до друку 20.04.2012.

Ю. И. ФОРДЗЮН (Мукачевский государственный университет), Й. Й. ЛУЧКО (Львовский филиал ДИИТа), И. П. ПОЛЮЖИН (Национальный университет «Львовская политехника»)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА ЦЕОЛИТА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ НА СООРУЖЕНИЯ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Рассмотрена проблема снижения выбросов парниковых газов от бытовых отходов на свалках. Исследованы гниения травы, как модельного объекта, в течение двухлетнего периода в полимерных упаковках. Установлены особенности использования природного цеолита для поглощения водяного пара и углекислого газа в условиях гниения травы.

Ключевые слова: парниковые газы, антропогенное влияние, природный цеолит, водяной пар

Y. I. FORDZYUN (Mukachev States University), I. I. LUTCHKO (Lviv branch of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport), I. P. POLYUJIN (Lviv Polytechnic National University)

PERSPEKTIVE OF THE NATURAL ZEOLITE USING TO LOWERING ANTROPOGENIK INFLUENCE ON STRUCTURES OF WASTE LANDFILLS

The problem of reducing greenhouse gas emissions from waste landfills is observed. Grass rotting, as the model object, was investigated for two-year period in plastic containers. Some peculiarities were obtained for natural zeolite using to absorb water vapor and carbon dioxide at grass rotting conditions.

Keywords: greenhouse gas, anthropogenic influence, natural zeolite, water vapor