

О.Р. ОЧЕРЕТНЮК, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
А.В. ІВАНЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., УДХТУ, Дніпропетровськ

ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ ІЗ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД, КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ ТА ШЛАМУ ХІМВОДОПІДГОТОВКИ

Показана можливість одержання органо-мінерального добрива шляхом анаеробного зброджування при температурному режимі 33 °С з осадів стічних вод, курячого посліду та шламів хімводопідготовки. Виявлено можливість ущільнення надлишкового активного мулу шламом хімводопідготовки дозою 100 мг/дм³ та зниження вологості осаду з 97,85 до 90,48 %. Встановлено, що технологія анаеробного зброджування надлишкового активного мулу ущільненого шламом хімводопідготовки та курячого посліду призводить до одержання органо-мінерального добрива із підвищеними показниками живильних макроелементів, %: N_{зар} – 2,5; N_{ам} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 та вмістом важких металів, що не перевищує граничнодопустимих концентрацій в ґрунті.

Показанная возможность получения органо-минерального удобрения путем анаэробного сбраживания при температурном режиме 33 °С из осадков сточных вод, куриного помета и шламмов хімводопідготовки. Виявлена возможность уплотнения избыточного активного ила шламом хімводопідготовки дозой 100 мг/дм³ и снижение влажности осадка с 97,85 до 90,48 %. Установлено что технология анаэробного сбраживания избыточного активного ила уплотняющего шламом хімводопідготовки и куриного помета приводит к получению органо-мінерального удобрения с повышенными показателями питательных макроэлементов, %: N_{общ} – 2,5; N_{ам} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 и содержанием тяжелых металлов, которое не превышает граничнодопустимых концентраций в почве.

Represented the possibility of organ mineral fertilizers by anaerobic fermentation under temperature mode 33 °С of sewage sludge, chicken manure, chemical water treatment sludge. Is an opportunity to seal excess activated sludge slime chemical water treatment dose of 100 mg/dm³ and humidity reduction upset with the 97,85 to 90,48 %. Determined that the technology of anaerobic digestion excess activated sludge sealing slurry chemical water treatment and chicken manure leads to obtaining organ mineral fertilizers with elevated rates of nutrient elements, %: N_{tot} – 2,5; N_{am} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 and composition of heavy metals do not exceed the maximum allowable concentrations in the soil.

Вступ. В останні роки в деяких районах України спостерігається зниження вмісту гумусу й живильних елементів, особливо на малородючих ґрунтах. Підвищення врожайності сільськогосподарських культур можливо досягти за рахунок внесення органо-мінеральних добрив [1]. Одним з напрямків

вирішення цього питання є перероблення промислових органічних відходів і застосування їх в якості вторинної сировини для виробництва добрив [2].

Внаслідок очищення стічних вод, зокрема в м. Дніпродзержинську, утворюється значна кількість осадів (мулу) [3]. Надлишковий активний мул переповнює мулові майданчики та перешкоджає їх подальшому функціонуванню [4].

Відомо, що тільки на птахофабриках Дніпропетровської області накопчується тисячі тон пташиного посліду, який з-за невирішеності питання утилізації, звальюють в балки та ін. Так, в декількох кілометрах від лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська розташована птахофабрика ЗАТ з ПІ «Оріль-Лідер» на якій також не вирішено питання утилізації пташиного посліду.

Осад з мулових майданчиків та курячий послід з відстійників можливо раціонально використовувати в якості вторинної сировини [5]. Тому, пропонується ці осади використовувати у виробництві органо-мінерального добрива.

Також на станціях хімоводопідготовки ТЕЦ, зокрема на підприємстві ВАТ «ДніпроАЗОТ» утворюється шлам, який можливо використовувати в якості коагулянту замість традиційного, але коштовного вапна для ущільнення надлишкового активного мулу.

З огляду на те, що відходи виробництв можуть бути використані в народному господарстві, це питання є дуже актуальним. За рахунок використання вторинних матеріальних ресурсів можливо вирішити ряд таких важливих задач як економія сировини та збільшення обсягів виробництва органо-мінеральних добрив [1, 2, 6].

Постановка проблеми. Одним з напрямків одержання органо-мінеральних добрив є метанове зброджування в біореакторі – переробка в анаеробних (без доступу кисню) умовах в результаті життєдіяльності складного комплексу мікроорганізмів осадів стічних вод та інших відходів рослинного і тваринного походження (біомаси).

Перевагою анаеробного зброджування можливо вважати підвищений вміст азоту в кінцевому субстраті, що важливо для рослин (при аеробному зброджуванні втрати азоту досягають 40 %).

Головним аргументом використання біореакторів – одержання знезаражених високоефективних добрив.

Добрива, що утворюються в біореакторах мають гарну удобрювальну дію, фосфор та калій знаходяться в формі, краще засвоюваною рослинами [5].

Отже метою даної роботи обрано дослідження процесу одержання органо-мінерального добрива із осадів стічної води та курячого посліду шляхом інтенсифікації анаеробного зброджування з отриманням біогазу. Крім визначення раціональних умов проведення процесу анаеробного зброджування цих осадів, дослідження були спрямовані на вивчення складу одержаного добрива, виявлення факторів, що дозволяють підвищити якість органо-мінерального добрива.

Методика дослідження. Поставлена мета інтенсифікації процесу одержання органо-мінерального добрива шляхом метанового зброджування досягається при зменшенні об'ємів осадів активного мулу, заданому ступеню розпаду органічної речовини з отриманням підвищеної кількості біогазу, що виділяється для його використання на обігрів самого біореактору та додаткового отримання інших видів енергії.

Відомо, що бактерії метанового зброджування відрізняються від аеробів тим, що при компостування вони тепла не виділяють, а працюють тільки в теплі. Для одних, термофільних, потрібно підтримувати температуру біля 55 °С, для інших, мезофільних – біля 33 °С.

В досліді виконувався мезофільний (33 °С) режим зброджування, який є технологічно спрощеним та менш коштовним.

Для утворення органо-мінерального субстрату використовували ущільнений надлишковий активний мул та курячий послід.

Враховуючи добові норми утворення цих осадів на підприємствах використовували 818 г активного мулу та 200 г курячого посліду.

Якість та походження вихідних продуктів представлені в таблиці 1.

Досліджували відстоювання та ущільнення надлишкового активного мулу з мулоущільнювача коагулянтном – шламом хімводопідготовки ТЕЦ.

Згідно рекомендацій СНіП дози коагулянту для відстоювання та ущільнення активного мулу, беручи до уваги, що в досліджуваних шламах міститься в п'ять разів менше вапна, доза шламів становила 25, 50, 75 та 100 мг/дм³.

В п'ять мірних циліндрів об'ємом 250 мл дозували надлишковий активний мул з мулоущільнювача та додавали шлам по 25, 50, 75 та 100 мг/дм³ в

кожний циліндр. Для порівняння з природнім осадженням мулу в п'ятій циліндр коагулянт не додавали.

Експеримент тривав на протязі 160 хв, з яких кожні 10 хв вимірювали товщину ущільненого осаду, що утворився на дніщі мірного циліндру.

Температура розчину становила 10 °С.

По закінченні експерименту визначали вологість утвореного осаду за втратою ваги після висушування при температурі 105 °С у сушильній шафі до постійної ваги.

Таблиця 1

Якість вихідних продуктів, що використовували для одержання
органомінерального добрива

Найменування	Походження	Вологість, %	Зольність, %	Показник рН	N _{заг}	P ₂ O _{5заг}	K ₂ O
Активний мул з мулоущільнювача	м. Дніпродзержинськ КВП ДМР «Міський водоканал»	97,85	32,14	6,3	1,8	0,96	0,38
Курячий послід	Птахофабрика ЗАТ з П «Оріль-Лідер»	55,17	21,03	6,5	1,5	1,8	1,9
Шлам хімводопідготовки	ВАТ «ДніпроА-ЗОТ»	58,43	56,19	9,1	1,2	0,64	0,12

Процес анаеробного зброджування проводили в скляному циліндрі ємністю 1 дм³, щільно зачиненого резиною пробкою до якої приєднували герметично закриті скляні ємності для збору біогазу та мірну ємність для вимірювання об'ємів витісненої біогазом води.

Задля забезпечення ефективного використання всього об'єму біореактора, зменшення неоднорідності температурного поля використовували перемішування зброджуваної маси шляхом встановлення циліндру на електромагнітну мішалку (140 об/хв.).

Підтримування постійної температури (33 °С) мезофільного режиму зброджування виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором зануреного в циліндр (біореактор).

Для мінімізації теплових втрат біореактору використовували пінопластовий ковпак, який ставили на лабораторний біореактор. Товщина стінки пінопласту – 20 мм.

На рис. 1 зображена схема лабораторної установки отримання органо-мінерального добрива анаеробним зброджуванням.

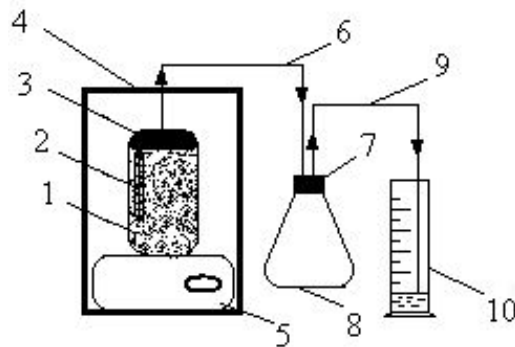


Рис. 1. Схема лабораторної установки одержання органо-мінерального добрива анаеробним зброджуванням:

- 1 – біореактор; 2 – нагрівач з терморегулятором; 3, 7 – кришка герметична;
- 4 – герметичний тепло ізолюючий ковпак; 5 – електромагнітна мішалка;
- 6, 9 – трубка ПВХ; 8 – склянка для збору біогазу;
- 10 – склянка для води з шкалою для вимірювання об'єму води.

В циліндричну ємність (1) об'ємом 1 дм³ завантажували досліджувану суміш, герметично зачиняли пробкою (3) з трубкою, що з'єднувала циліндр (1) та приймачі газу (8).

Приймачі газу (8) заповнювали водою.

В циліндр (1) встановлювали нагрівач з терморегулятором (2), ставили на електромагнітну мішалку (5) та накривали пінопластовим ковпаком (4). Після цього циліндр та всі з'єднання, канали перевіряли на герметичність.

При досягненні заданої температури в біореакторі (1) виконували заміри об'єму виділеного газу у циліндрі (10).

Об'єм газу заміряли по об'єму витісненої рідини (води) з приймача газу (8) в приймач (10).

Кожну добу в мірному циліндрі з водою контролювали добовий об'єм утвореного біогазу. По закінченні експерименту визначали якість та склад отриманого органо-мінерального добрива та атомно-абсорбційним методом [7] на спектрометрі С 115-М 1 визначали концентрацію мікроелементів.

Результати досліджень. Відомо, що при внесенні вапна в розчин активного мулу спостерігається підвищення значення рН. Метаноутворюючі бактерії краще всього прилаштовані до існування в нейтральних або злегка лужних умовах. Для підтримання метаболічної активності метанових бактерій на постійному рівні необхідно підтримувати показник рН не нижче 6,5.

З таблиці 1 видно, що рівень рН у вихідному субстраті нижче мінімального можливого, тому є доцільним підлучування біомаси. Використання шламів хімводопідготовки ТЕЦ одночасно призводить до вирівнювання необхідного показника рН = 8,5 та зменшення об'ємів надлишкового активного мулу.

Вплив шламів хімводопідготовки ТЕЦ на відстоювання та відстоювання надлишкового активного мулу відібраного з мулоущільнювача та зміну рН представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив шламів хімводопідготовки на відстоювання, ущільнення надлишкового активного мулу відібраного з мулоущільнювача та зміну показника рН

Час, хв	Доза шламу хімводопідготовки, мг/дм ³				
	Без коагулянту	25	50	75	100
0	250	250	250	250	250
10	240	238	235	225	221
30	210	208	206	200	193
50	194	190	188	182	168
70	168	164	160	155	152
90	146	144	136	133	128
110	128	125	120	117	115
130	всплиття та розділення суміші	100	98	96	93
150		98	96	95	90
160		98	96	95	90
Показник рН	6,3	8,4	8,4	8,5	8,5
Вологість, %	96,53	92,24	91,73	91,31	90,48

Для того, щоб можливо було порівняти товщину відстояного шару активного мулу із шламом хімводопідготовки при різних дозах шламу об'єм у кожному циліндрі звели до 100 % та перерахували на 250 мл.

Видно, що використання шламів хімводопідготовки дозою 100 мг/дм³ для ущільнення активного мулу із 250 до 90 мл сприяє зменшенні вологості осаду. З початкової вологості активного мулу 97,85 % можливо отримати осад вологістю 90,48 %.

Розраховано тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива з додатково ущільненого шламом хімводопідготовки активного мулу та курячого посліду.

За формулою (1) визначено прихід тепла, що надходить з активним му-

лом, курячим послідом та витрачається з утвореним органо-мінеральним добривом та біогазом:

$$Q_1 = \sum G_{ip} \cdot C_p \cdot T_p \quad (1)$$

де, Q_1 – тепло, що потрапляє (виходить) в біореактор з активним мулом та курячим послідом (органомінеральним добривом та біогазом), кДж; G_{ip} – маса речовини, кг; C_p – питома теплоємність речовини, кДж/(кг·К); T_p – початкова температура речовини, К.

Кількість тепла, яке необхідне для нагріву біореактора та пінопластового ковпака розраховано за формулою:

$$Q_2 = G_6 \cdot K_6 \cdot \Delta T_6 \quad (2)$$

де, Q_2 – кількість тепла, необхідне для нагріву біореактора (пінопластового ковпака), кДж; G_6 – маса біореактора (пінопластового ковпака), кг; K – коефіцієнт теплоємності стінки біореактора, (пінопластового ковпака), кДж/кг·К; ΔT – різниця між кінцевою та початковою температурою біореактора (пінопластового ковпака), К.

Результати розрахунків представлено на рис. 2.

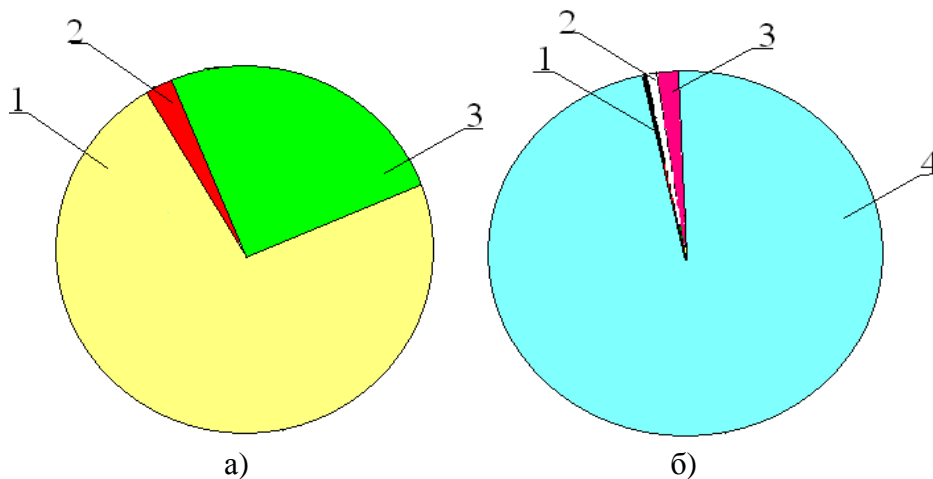


Рис. 2. Тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива:

- а) прихід тепла (1 – з активним мулом та курячим послідом; 2 – від нагрівача; 3 – від електромагнітної мішалки);
 б) витрата тепла (1 – з утвореним органо-мінеральним добривом та біогазом; 2 – нагрів пінопластового ковпака; 3 – нагрів скляного біореактора; 4 – втрати в навколишнє середовище).

В циліндричну ємність (1) об'ємом 1 дм³ завантажували досліджувану суміш, герметично зачиняли пробкою (3) з трубкою, що з'єднувала циліндр (1) та приймачі газу (8).

Приймачі газу (8) заповнювали водою.

В циліндр (1) встановлювали нагрівач з терморегулятором (2), ставили на електромагнітну мішалку (5) та накривали пінопластовим ковпаком (4). Після цього циліндр та всі з'єднання, канали перевіряли на герметичність.

При досягненні заданої температури в біореакторі (1) виконували заміри об'єму виділеного газу у циліндрі (10).

Об'єм газу заміряли по об'єму витісненої рідини (води) з приймача газу (8) в приймач (10).

Результати розрахунків вказують на те, що утворення органо-мінеральних добрив в заданих умовах можливо.

З теплового балансу видно, що головна кількість тепла потрапляє за рахунок електромагнітної мішалки $Q_M = 7\,776$ МДж, а втрачається – в навколишнє середовище $Q_{nc} = 10\,886,461$ МДж.

Зрозуміло, чим краще теплоізолюваний біореактор, тим менші теплові втрати в навколишнє середовище та меншу кількість тепла можливо витратити для підігріву зброджуваної суміші.

Динаміка газовиділення з біореактора показана на рис. 3, де представлено вплив додаткового ущільнення активного мулу на вихід біогазу.

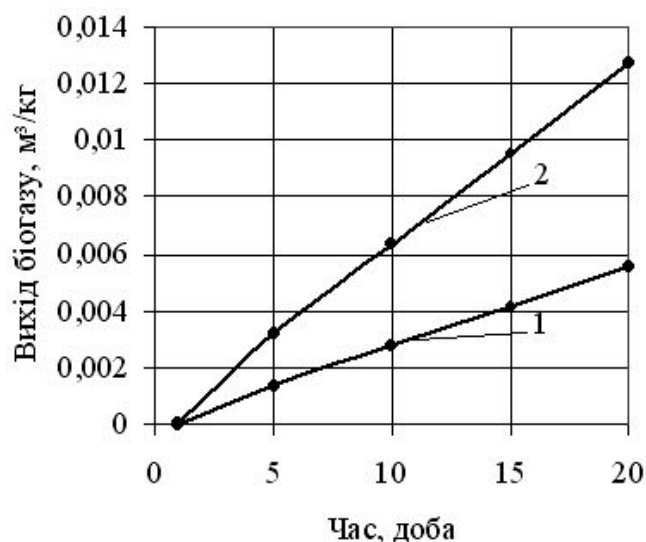


Рис. 3. Динаміка газовиділення з біореактора та вплив додаткового ущільнення активного мулу на вихід біогазу:

1 – суміш активного мулу з мулоущільнювача; 2 – суміш додатково ущільненого мулу.

Видно, що додаткове ущільнення активного мулу шламом хімводопідготовки ТЕЦ призводить до збільшення об'ємів газовиділення на 130 % та становить 0,0127 м³/кг.

Показники якості одержаного органо-мінерального добрива із вихідних компонентів ущільненого активного мулу, курячого посліду та шламу хімводопідготовки ТЕЦ представлено в таблиці 3.

Таблиця 3

Показники якості одержаного органо-мінерального добрива

Найменування показників	НД на методи досліджень	Норми по ТУ	Встановлено перевіркою	
			Без додаткового ущільнення	З ущільненим активним мулом
1. Масова частка вологи, % не більше	ГОСТ 26713-85	70	55,2	39,7
2. Зольність, % не більше	ГОСТ 26713-85	57,5	29,7	32,5
3. Кислотність (рН сольової витяжки)	ГОСТ 27979-85	6,0 – 8,5	6,7	8,5
4. Масова частка макроелементів на суху речовину, % не менше:				
Nзаг	ГОСТ 26715-85	0,6	2,0	2,5
Нам	ГОСТ 26716-85	0,6	1,9	2,4
P ₂ O ₅	ГОСТ 26717-85	0,5	2,9	3,9
K ₂ O	ГОСТ 26718-85	0,1	2,3	3,0
5. Масова концентрація мікроелементів, мг/кг на суху речовину:				
Mn	Атомно-абсорбційним методом	600	55,78	70,69
Cu		50	20,19	20,97
Zn		450	224,40	410,79
Fe		3700	1719,0	2547,5
Ni		36	22,43	12,47
Co		12	2,29	1,93
Pb		32	7,55	15,34
Cd		3	0,25	0,34

Наведені результати по вмісту важких металів в органо-мінеральних добривах на основі осадів стічних вод узгоджуються з опублікованими результатами досліджень [4].

Згідно з вимогами інституту гігієни ім. Ф.Ф. Ерисмана до складу типових осадів міських стічних вод, що застосовуються в якості добрива [7], вміст важких металів, мг/кг, не повинен перевищувати: Cu – 500; Mn – 500; Zn – 2000; Ni – 50; Co – 16; Pb – 500; Cr – 200.

Дані з таблиці 3 свідчать, що вміст важких металів в досліджених пробах одержаних органо-мінеральних добрив відповідає санітарно-гігієнічним нормативам та не перевищує граничнодопустимих концентрацій в ґрунті.

Висновки

1. Завдяки шламам хімводопідготовки ТЕЦ можливо підтримувати метаболічну активність метанових бактерій на постійному рівні та показник рН не нижче 6,5. Використання цих шламів в якості коагулянту одночасно призводить до вирівнювання необхідного показника рН = 8,5, зменшення об'ємів надлишкового активного мулу із 250 до 90 мл, зниженні вологості осаду з 97,85 до 90,48 %.

2. При дослідженні процесу газовиділення з сумішами ущільненого та додатково ущільненого мулу з курячим послідом встановлено, що загальна кількість виділеного газу з 1 кг суміші додатково ущільненого мулу на 130 % більше ніж при використанні суміші активного мулу з мулоущільнювача та становить 0,0127 м³/кг.

3. Розраховано тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива з додатково ущільненого шламом хімводопідготовки активного мулу та курячого посліду. Видно, що головна кількість тепла потрапляє за рахунок електромагнітної мішалки $Q_m = 7\,776$ МДж, а втрачається в навколишнє середовище $Q_{nc} = 10\,886,461$ МДж. З розрахунків зрозуміло, чим краще теплоізований біореактор, тим менші теплові втрати в навколишнє середовище та меншу кількість тепла можливо витратити для підігріву зброджуваної суміші.

4. Одержані органо-мінеральні добрива з підвищеними показниками живильних макроелементів, %: $N_{заг} - 2,5$; $N_{ам} - 2,4$; $P_2O_5 - 3,9$; $K_2O - 3,0$. Вміст важких металів в досліджених добривах відповідає санітарно-гігієнічним нормативам та не перевищує граничнодопустимих концентрацій металів в ґрунті.

Список літератури: 1. Скляр О. Г. Основи біогазових технологій та параметри оптимізації процесу зброджування / О. Г. Скляр, Р. В. Скляр // Праці ТДАТУ. – 2009. – Т. 1, № 9. – С. 20 – 30. 2. Муравин Э.А. Агрехимия / Э. А. Муравьин. – М.: КолосС, 2003. – 384 с. 3. Волошин М.Д. Обстеження

очисних споруд з рекомендаціями по удосконаленню їх роботи / *М.Д. Волошин, А.В. Іванченко, І.М. Корнієнко* // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: IV Міжнародної наук.-практ. Конф.: зб. статей. – Х.: УкрНДІЕП Райдер, 2008. – С. 309 – 314. **4.** *Делалио А.* Утилізація осадков городских сточных вод / [*А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович та ін.*] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458 – 464. **5.** *Гюнтер Л.И.* Метантенки / *Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольдфарб.* – М.: Стройиздат, 1991. – 128 с. **6.** *Шевчук В.Я.* Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини / *В.Я. Шевчук, К.О. Чеботько, В.М. Разгуляев.* – К.: Вища школа, 2001. – 203 с. **7.** *Воробьева Л. А.* Теория и практика химического анализа почв / *Л.А. Воробьева.* – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

Надійшла до редколегії 13.05.11

УДК 666.293.5

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ»,
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Г.И. МИРОНОВА, аспирант, НТУ «ХПИ»,
Г.К. ВОРОНОВ, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ».

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ

В статті розглянуто проблеми одержання захисних склоемалевих покриттів на внутрішніх сталевих баках водонагрівачів із підвищеними показниками термічної та хімічної стійкості. В результаті проведених досліджень розроблено емалеве покриття, яке характеризується високою термостійкістю. Встановлена конкурентоздатність та перспективність промислового використання синтезованих складів хімічно та термічно стійких склоемалей в порівнянні з імпортованими аналогами.

В статье рассмотрены проблемы получения защитных покрытий на внутренних стальных баках водонагревателей с повышенными показателями термической и химической стойкости. В результате проведенных исследований разработано эмалевое покрытие, которое характеризуется высокой термостойкостью. Установлена конкурентоспособность и перспективность промышленного использования синтезированных составов химически и термически стойких стеклоэмалей по сравнению с импортными аналогами.

In the article the problems of receipt of sheeting are considered on the internal steel tanks of waterheaters with the enhanceable indexes of thermal and chemical firmness. As a result of the conducted researches enamel coverage which is characterized a high heat-resistance is developed. A competitiveness and perspective of the industrial use of the synthesized compositions is set chemically and thermally proof enamel as compared to the imported analogues.