

до розпаду коловороток, які не можуть існувати в безкисневих умовах, і розмноження інших бактерій, таких як *Arcella*, *Spirilla*, *Bodo*, *Litonotus*, тобто дегазація дає для них нове джерело живлення внаслідок підвищення вмісту ферментів. Отримано закономірності вилучення азоту амонійного зі стоків виробництва карбаміду від тривалості біологічного процесу у невакуумованій та вакуумованій стічній воді при тиску 40-60 кПа та питомій витраті повітря 4,15 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Показано, що попереднє вакуумування вихідної стічної води сприяє підвищенню ефективності біологічної очистки, зокрема, через 8 годин біологічного процесу ступінь вилучення азоту амонійного збільшується на 1,75 мг/дм<sup>3</sup> (з 2 до 0,25 мг/дм<sup>3</sup>). Тобто метод вакуумування доцільно використовувати для інтенсифікації біологічних процесів в технології очистки нітрогеновмісних промислових стічних вод та утилізації осадів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Иванченко А.В. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска / А.В.Иванченко, Н.Д.Волошин, В.М.Гуляев // Экология ЦЧО РФ. – 2013. – № 1-2 (30-31) – С.66-71.
2. Иванченко А.В. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот» / А.В.Иванченко, О.О.Фішбейн, М.Д.Волошин // Збірник наукових праць Дніпропетровського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпропетровськ: ДДТУ. – 2012. – № 1 (18). – С.195-197.
3. Mulligan C. Innovative Biological Treatment Processes for Wastewater in Canada / C.Mulligan, Gibbs B. // Innovative Biological Treatment Processes for Wastewater in Canada. – 2003. – N. 2. – P.243-265.
4. Спеллман Ф.Р. Водоснабжение и канализация/ под ред. М.И.Алексеева. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 1312с.
5. Пат. 34571 Україна, С02F1/20. Спосіб двоступеневої дегазації стічної води / Волошин М.Д., Иванченко А.В., Кравченко К.А.; заявник та патентовласник Дніпропетровський державний технічний університет. – № u200804765; заявл. 14.04.2008; опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15.
6. Пат. 36471 Україна, С02F3/30. Спосіб очистки від фосфатів та азоту амонійного / Волошин М.Д., Иванченко А.В., Артеменко Л.О.; заявник та патентовласник Дніпропетровський державний технічний університет. – № u200806987; заявл. 20.05.2008; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20.

Надійшла до редколегії 28.01.2015.

УДК 661.152.3

БЄЛЯНСЬКА О.Р., асистент

Дніпропетровський державний технічний університет

### ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ

**Вступ.** Відомі технології утилізації техногенних відходів в наш час використовуються частково. Застосування таких відходів, як кальцієвмісний шлам, активний мул комунального господарства, пташиний послід в якості сировини для виробництва комплексних добрив [1] дозволить вирішити питання розширення сировинної бази та одночасного знешкодження роками накопичених шламів, поліпшення якості ґрунтів і екології навколишнього середовища.

Кальцієвмісний шлам хімводопідготовки теплоелектростанції (ТЕС) складається

переважно із сполук кальцію [2], є аналогом природних вапняків, переважно дрібнокристалічного кальциту з розміром зерен менше 15 мкм, але має переваги за рахунок вмісту більш дрібних фракцій і більшої розчинності в ґрунті. Важливою властивістю використання кальцієвмісного шламу ТЕС в сільському господарстві є збагачення ґрунту сполуками кальцію, що створює оптимальні умови для засвоювання нітрогену і фосфору [3].

*Аналіз останніх досліджень.* Авторами розроблено способи отримання і застосування [4] комплексних добрив на основі шламу хімводопідготовки ТЕС, що включає подачу шламу на автоматичні камерні фільтрпреси. Такі добрива використовують на кислих ґрунтах.

Дослідники в роботі [5] підкреслюють, що щорічна потреба Білорусії, Казахстану, Вірменії, Молдови та Росії в органічних добривах визначається в 600-800 млн. тонн. Отже, розвиток масштабного виробництва і застосування комплексних добрив цілком очевидні.

У ряді робіт [6] автори шляхом підбору різних поєднань NPK-вмісної мінеральної і органічної (бурого вугілля, лігніну, торфу та ін.) сировини, використання хімічних і технологічних прийомів доводять можливість і перспективність отримання на цій основі комплексних добрив.

Можна створювати нові види комплексних добрив шляхом утилізації твердих побутових відходів. У перерахунку на суху речовину вони містять N, P, K відповідно 0,6-0,7%; 0,5-0,6%; 0,8% [7].

При розробці нової технології комплексних добрив, що відповідає сучасним вимогам попиту, необхідно спланувати добрива з різною реакцією *pH* середовища. Головною новітньою властивістю використання шламу ТЕС є заміна нітроамофоски та природного мінералу в комплексних добривах, можливість зміни співвідношення компонентів добрива в залежності від потрібного *pH*.

Виготовлення комплексних добрив на основі техногенних відходів, зокрема кальцієвмісного шламу і активного мулу, є актуальним, оскільки допоможе переробляти, утилізувати та знешкоджувати техногенні відходи, отримувати якісне місцеве добриво.

**Постановка задачі.** Для створення ефективної технології отримання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів поставлено такі задачі:

- обґрунтувати та експериментально довести можливість використання техногенних відходів, зокрема кальцієвмісного шламу, активного мулу, для одержання якісного комплексного добрива;
- розробити принципову технологічну схему і параметри технологічного режиму одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів.

**Результати роботи. Методи досліджень.** В дослідженнях для одержання комплексного NPKCa-добрива використовували такі відходи:

- 1) кальцієвмісний шлам підприємства ПАО «ДніпроАзот», який утворюється в цеху хімводопідготовки ТЕС при пом'якшенні річної води розчином сульфату заліза та вапняного молока і має вигляд твердого осаду;
- 2) активний мул і стічну воду очисних споруд каналізації КВП ДМР «Міськводоканал» м. Дніпродзержинська;
- 3) курячий послід підприємства ОАО з П «Оріль-Лідер».

За результатами санітарно-хімічних та токсикологічно-гігієнічних досліджень промислових відходів ПАО «ДніпроАзот» шлами хімводопідготовки мають 4-й клас небезпечності токсичних відходів виробництва [8]. В шламі цеху хімводопідготовки ТЕС містяться такі компоненти на суху речовину, %: CaCO<sub>3</sub> – 75,00; CaSO<sub>4</sub> – 6,00; MgO – 4,80; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,20; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,80; Mn – 0,00731; Cu – 0,00021; Zn – 0,00038; Ni – 0,00060 [8].

Щільність активного мулу, що використовували в процесі одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів, була  $1,004 \text{ г/см}^3$ , сухий залишок мулу – 2,00%. Для досліджень брали проби активного мулу з мулових камер вторинних відстійників. Вміст головних мікроелементів в сухому залишку активного мулу, мг/кг: Fe – 20 676; Cu – 185; Zn – 1 107; Mn – 296; Pb – 67; Co – 25; Cr – 49.

Для утворення органо-мінерального субстрату використовували диспергований і ущільнений кальцієвмісним шламом хімводопідготовки (дозою  $40 \text{ мг/дм}^3$ ) надлишковий активний мул та курячий послід. Враховуючи добові норми утворення цих осадів на підприємствах, використовували наступне вагове співвідношення компонентів на суху речовину: курячий послід – 74%, активний мул – 20%, шлам хімводопідготовки ТЕС – 6% [9].

Методика одержання комплексних NPKCa-добрив включає процес метанового бродіння. В досліджах використовували мезофільний режим бродіння, який є технологічно спрощеним та менш коштовним. Процес метанового бродіння проводили в скляному циліндрі – біореакторі ємністю  $1 \text{ дм}^3$ , щільно закритому гумовою пробкою, до якого 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 використовували перемішування маси, що зброджується, шляхом встановлення циліндра на магнітну мішалку ( $2 \text{ с}^{-1}$ ).

Підтримування постійної температури мезофільного режиму бродіння виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором, зануреного в біореактор. Для мінімізації теплових втрат з біореактора використовували пінопластовий ковпак, яким щільно накривали лабораторний біореактор. Товщина стінки пінопласту – 20 мм.

При досягненні заданої температури в біореакторі виконували заміри об'єму виділеного газу у циліндрі. Об'єм газу заміряли за об'ємом витісненої рідини (води) з приймача газу в циліндр. Кожну добу в мірному циліндрі контролювали добовий об'єм виділеного біогазу. По закінченні експерименту визначали якість та склад отриманого комплексного NPKCa-добрива атомно-абсорбційним методом на спектрометрі С 115-М1 (визначали концентрацію мікроелементів).

У методиці вегетаційних досліджень використовували одержане комплексне NPKCa-добриво. Зразок добрива одержали при обробці активного мулу кальцієвмісним шламом, диспергуванні зброджувальної суміші та наступному метановому бродінні в мезофільному режимі. В дослідженнях використовували культуру томата гібриду "Силует" F1 (ТМ "Syngenta") і «Сомма F1» (ТМ "Nunhems"), що характеризуються високим коефіцієнтом схожості. Вирощували розсаду умовах закритого ґрунту (технологія гідропоніки). С початку насіння висівали в касети, що складались із осередків з пінопласту, в які вкладені вставки – «пальчики» з мінеральної вати. Замість ґрунту в осередках поверх мінеральної вати використовували вермікуліт. Для прискорення сходів і підтримки вологості «пальчиків» з мінеральної вати їх вимочували в фільтраті, що утворився при зневодненні NPKCa-добрива. Комплексне добриво перемішували з вермікулітом та вкладали поверх мінеральної вати. В кожний отвір пінопластової касети висаджували насіння томата, додавали комплексне NPKCa-добриво на кожні 10 зерен гібриду Силует F1 і на кожні 150 зерен гібриду Сомма F1 по 2,5; 5; 10; 15; 20 мг. Для контрольного порівняння висадили 10 зерен гібриду Силует F1 і 150 зерен гібриду Сомма F1 без додавання добрива. Вологість використовованого добрива становила 30 %. Полив рослин виконували водопровідною водою одночасно у всіх касетах рівними дозами. Протягом 10 діб вели спостереження за темпами росту томата.

*Аналіз отриманих результатів.* Рентгенофазовим аналізом досліджено склад шламу цеху хімводопідготовки ТЕС та встановлено, що такі шлами складаються пере-

важно із сполук  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{CaSO}_4$ . Результати рентгенофазового аналізу шламу хімоводопідготовки ТЕС представлено на рис.1.

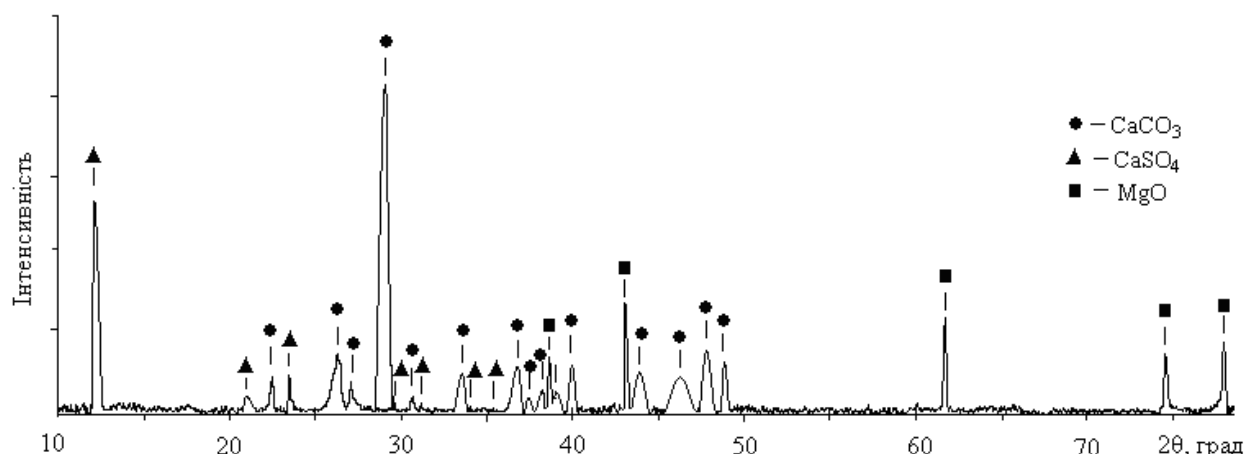


Рисунок 1 – Рентгенограма кальцієвмісного шламу хімоводопідготовки ТЕС

На діаграмі представлено залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання. Рентгенофазовий аналіз цього шламу показав існування у системі сполук Ca. У складі зразка також виявлено фазу MgO. Уширення ліній відповідає дефектам кристалічної ґратки. Отже, використання такого шламу в технології одержання комплексного добрива для регулювання показника  $pH$  є доцільним.

Отримане комплексне NPKCa-добриво мало такі якісні показники, % на суху речовину: N – 4,54; P – 3,55; K – 4,11; Ca – 14,62; C – 26,65; вологість – 40; зольність – 34;  $pH$  – 8,5. Вміст мікроелементів в комплексному добриві не перевищував граничнодопустимих концентрацій в ґрунті, мг/кг, на сух. реч.: Mn – 70,69; Cu – 20,97; Zn – 410,0; Fe – 2 547,5; Ni – 12,47; Co – 1,93; Pb – 15,34; Cd – 0,34; Hg – 4,8; Cr – 5,7. Отримане комплексне NPKCa-добриво на основі техногенних відходів випробовували в умовах закритого ґрунту. Схожість висадженого томата гібриду Силует F1 становила 98 %, Сомма F1 – 94 %. Результати випробування впливу прикореневого живлення отриманим комплексним добривом на висоту росту рослини томата гібридів Силует F1, Сомма F1 наведено в табл.1.

Таблиця 1 – Вплив прикореневого живлення отриманим комплексним NPKCa-добривом на висоту рослини томата

Середня висота рослини томата, см	Концентрація добрива на кожний отвір касети, мг					
	0	2,5	5	10	15	20
Силует F1	4,8	5,3	7,5	8,0	8,1	8,2
Сомма F1	5,0	5,9	7,6	7,9	8,0	8,0

При додаванні 10мг на кожний отвір пінопластової касети комплексного NPKCa-добрива висота культури томата Силует F1 через 14 діб збільшилась на 67%, а висота томата Сомма F1 – на 58%. Розсада, вирощена на цьому виді добрива, яскраво-зеленого кольору, пружна, має 4 листочки, що відповідає нормам росту томата на 14-у добу вирощування.

Контрольна розсада, до якої добрива не додавали, мала синювато-фіолетовий колір, була в'яла, на деяких рослинах було в'яго 3 листочки замість 4-х, що говорить про дефіцит живлення фосфором та калієм. Врожайність вирощеної розсади при мак-

симальних дозах добрива до 15 мг/на отвір касети становила 43,1 кг/м<sup>2</sup> на відміну від розсади контрольної без застосування комплексного NPKCa-добрива – 39,8 кг/м<sup>2</sup>, прибавка врожаю становила 8%. Прикоренева обробка комплексним NPKCa-добривом культури томата гібридів Силует F1 і Сомма F1 впливає на біохімічний склад плодів томата. Кількість сухих речовин в плодах томата становила без добрив 5,4%, а при використанні комплексного добрива – 5,9%. Кількість нітратів в обох випадках не перевищувала 15,4 мг/кг сирової маси. Таким чином, отримане комплексне NPKCa-добриво рекомендується використовувати для вирощування томата та інших сільськогосподарських культур.

Розроблено технологічну схему одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів для лівобережних очисних споруд каналізації м. Дніпродзержинська (рис.2). Урівноваження добової подачі стічної води до аеротенків рекомендовано здійснювати шляхом будівництва усереднювача 5 барботажного типу.

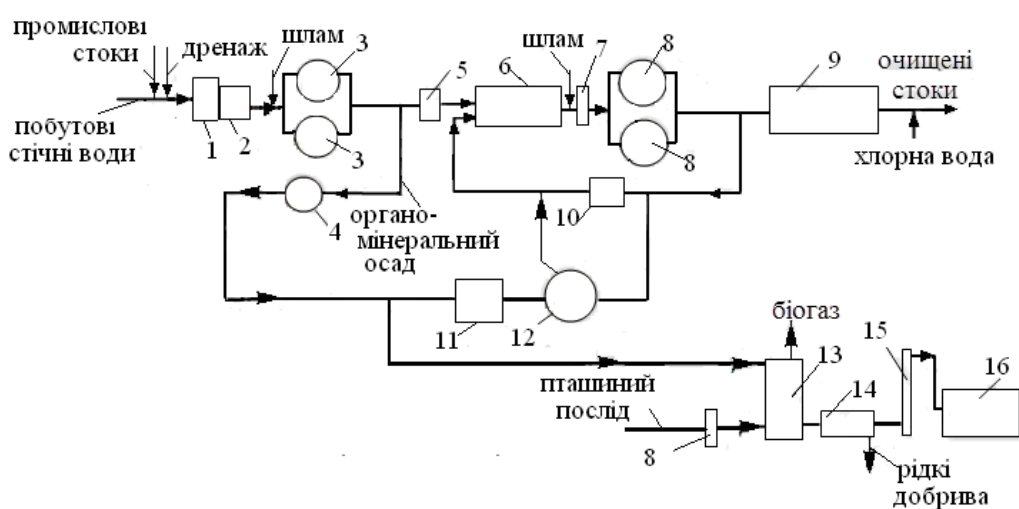


Рисунок 2 – Принципова технологічна схема одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів для лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська

Стічні води з будівлі решіток 1 і вловлювачів піску 2 самопливом потрапляють в первинні радіальні відстійники 3. Додавання кальцієвмісного шламу перед первинним відстійником дозволить отримувати осад, насичений фосфатами. В запропонованій технології рекомендується використовувати первинний відстійник 3 для осідання фосфоровмісного осаду.

Стічна вода за новою схемою з усереднювача 5 подається в аеротенк 6. Після біологічного очищення з активним мулом стічна вода надходить до вторинних 8 радіальних відстійників. Пропонується перед первинними відстійниками 3 та перед ділянкою диспергування 7 додавати у стічну воду кальцієвмісний шлам.

Активний мул з вторинних відстійників 8 самопливом потрапляє через муловий резервуар 10 у мулоущільнювач 12. Після ущільнення частина активного мулу повертається через мулову камеру 11 до аеротенків 6 на стадію біологічного очищення, а надлишковий активний мул відкачують насосами (не вказано на схемі) до біореактора 13.

Збір плаваючих речовин до жирозбірника 4 здійснюється тільки в той час, коли рівень рідини сягає максимальної відмітки. На схемі вивід плаваючих речовин не показано. Запропоновано для підвищення якості вилучення фосфатів, азоту амонійного та завислих речовин в стічних водах в аеротенки додавати 50% диспергованого активного мулу. По завершенню біологічного очищення з аеротенків 6 мулова суміш перетікає у

ділянку диспергування 7 та продовжує ущільнюватись у вторинному відстійнику 8. Освітлена вода по підземному лотку перетікає на біологічні ставки 9, обробляється хлором та потрапляє в р. Дніпро.

Для підвищення якості осадження активного мулу та утворення фосфоровмісного осаду до вторинного відстійника 8 додають кальцієвмісний шлам. Після ущільнення диспергований активний мул надходить до біореактора 13, в який також додають органіно-мінеральний осад з первинних відстійників 3, сирий осад із жирозбірника (4) та пташиний послід.

Готове комплексне NPKCa-добриво на основі техногенних відходів центрифугують 14 та елеватором 15 подають на ділянку дозування і фасування, склад 16 готового добрива. Утворені рідкі добрива фасують (не вказано на схемі) в пластикову тару та подають на склад готового добрива 16. Також разом з одержанням комплексного добрива в біореакторі утворюється біогаз, який можна використовувати для обігріву самого біореактора 13 та для потреб підприємства.

Для одержання фосфоровмісного осаду рекомендовано застосовувати 126 т/добу кальцієвмісного шламу в перерахунку на фактичну продуктивність очисних споруд (10500 м<sup>3</sup>/добу) лівого берега м. Дніпродзержинська. Доза шламу хімоводопідготовки ТЕС для ущільнення і зневоднення надлишкового активного мулу на суху речовину повинна бути 40 мг/дм<sup>3</sup>.

Підраховано собівартість комплексних NPKCa-добрив на основі техногенних відходів при їх одержанні на лівобережних очисних спорудах м. Дніпродзержинська за умови, що капітальні витрати будуть складатись тільки з будівництва розподільчих камер на первинних і вторинних відстійниках, необхідної техніки для диспергування активного мулу і капітальних ремонтних робіт технологічних трубопроводів існуючих метантенків.

Визначили економічну ефективність розробленої технології одержання комплексного NPKCa-добрива. Розрахунок вели на обсяг виробництва комплексного добрива 730000 т/рік. Витрати на одиницю продукції обчислювали методом розподілу за формулою [10]:

$$C_g = \frac{\sum C}{OBF}, \quad (1)$$

де  $\sum C$  – загальна сума відповідних витрат, визначена за кошторисом, грн.;

$OBF$  – обсяг виробництва комплексного добрива, т.

Для визначення повної собівартості до собівартості виробництва додаються адміністративні витрати, які за даними головного підприємства становлять 12-15% від собівартості виробництва. Річну суму прибутку від реалізації проекту  $I_t$  розраховували за формулою [10]:

$$I_t = (P - C) \cdot P_{an}, \quad (2)$$

де  $P$  – оптова ціна 1 т комплексного добрива по проекту, грн.

$C$  – виробнича собівартість 1 т комплексного добрива по проекту, грн.

$P_{an}$  – річний обсяг виробництва комплексного добрива, тис. т.;

$\Delta P$  – приріст обсягу виробництва продукції, %.

Отже, собівартість (на жовтень 2014 р.) отриманого комплексного добрива становить 56 грн. за 1 т., 1110 тис. грн необхідно вкласти в організацію виробництва, індекс прибутковості інвестицій в розроблену технологію – 1,3, а дисконтований термін окупності не перевищує 2,4 роки. Одержаний позитивний результат дає можливість вигідно реалізовувати комплексні NPKCa-добрива на основі техногенних відходів, ефек-

тивно вилучати фосфати із стічних вод, повторно використовувати надлишковий активний мул, кальцієвмісні шлами, пташиний послід.

**Висновки.** Експериментально доведено, що при вирощуванні культури томата з додаванням 5-10 мг на кожну одиницю насіння NPKCa-добрива на основі таких техногенних відходів, як кальцієвмісний шлам, фосфоровмісний компонент, активний мул, пташиний послід можливо підвищити висоту розсади на 67% і збільшити прибавку врожаю на 8%. Розроблено технологічну схему одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів, в якій вперше застосовується процес диспергування. Техніко-економічними розрахунками показано, що дисконтований термін окупності проекту не перевищує двох з половиною років.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Якушко С.І. Установка комплексної переробки органічних відходів за енергозберігаючою технологією [Текст] / С.І.Якушко, С.М.Яхненко // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2006. – № 12 (96). – С.81-85.
2. Зюман Б.В. Основи технології отримання органо-мінерального добрива з шламу хімоводоочищення теплоелектростанцій і пташиного посліду / Б.В.Зюман, М.С.Лебедева // Екологічна безпека. – 2008. – № 1. – С.76-79.
3. Бакланов В.И. Использование осадков биологической очистки промышленных сточных вод в народном хозяйстве: [обзорная информация] / В.И.Бакланов, О.Г.Бобров, Н.Ф.Барановская. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 26с. – (Серия «Актуальные вопросы химической науки и технологии и охраны окружающей среды»).
4. Пат. 5759 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 В 19/34. Спосіб комплексної переробки цинковмісного шламу / Столяренко Г.С., Костигін В.О., Фоміна Н.М. [та ін.]; заявн. та патентовл. Черкаський держ. техн. ун-т, ВАТ «Черкаське хімволокно». – № 20040806823; заявл. 13.08.04; опубл. 15.03.05, Бюл. №3.
5. Атамась Г.М. Використання раціональних схем переробки відходів для вирішення екологічних проблем / Г.М.Атамась, Г.С.Столяренко // Вісник ЧДТУ. – 2008. – №2. – С.106-109.
6. Макаренко Н.О. Методи експериментальних досліджень ефективності екологічно безпечних мінеральних добрив / Н.О.Макаренко, С.В.Вакал // Вісник КрНУ ім. Михайла Остроградського. – 2011. – № 6 (71), Ч. 1. – С.142-144.
7. Ракша Н.В. Органо-мінеральні добрива із осадків стічних вод [Текст] / Н.В.Ракша, В.И.Тошинский // WasteECo: сотрудничество для решения проблемы отходов: 6-я Междунар. конф., 8-9 апреля 2009 г.: материалы конф. – Харьков, 2009. – С.242.
8. Очеретнюк О.Р. Отримання лужного концентрату мікроелементів із осадків стічної води та шламу хімоводопідготовки / О.Р.Очеретнюк, А.В.Іванченко, М.Д.Волошин, Ю.Н.Бублік // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 3. – С.116-120.
9. Пат. 70314 України, МПК С 05 F 3/00. Спосіб одержання органо-мінерального добрива з пташиного посліду / О.Р.Очеретнюк, А.В.Іванченко, М.Д.Волошин; заявн. та патентовл. Дніпродзерж. держ. техн. ун-т. – № u201112820; заявл. 01.11.11; опубл. 01.06.12, Бюл. № 11.
10. Типовая методика определения экономической эффективности и экономического стимулирования осуществления природоохранных мероприятий и экономической оценке ущерба от загрязнения окружающей среды (проект). – Введ. 1983-10-21. – М.: ЧОП ИЛА АН СССР, 1987. – 46 с. – (Государственный строительный комитет СССР).

Надійшла до редколегії 09.02.2015.