

УДК 504.062:330.15

Максішко Л.М., здобувач ©*Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького***ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА ПРИ ОЧИСТЦІ БІОГАЗУ**

Досліджено, що при проходженні біогазу через воду, вона насичується цінними корисними елементами, після чого її можна використовувати як добриво. При досягненні концентрації азоту 16,4-20,5% у воді, через яку пропускають біогаз, воду відбирають у герметичні ємності і застосовують для підживлення рослин. Доведено, що багаторазове пропускання газу через воду сприяє збільшенню насичення її корисними елементами.

Ключові слова: біогаз, біодобриво, метаногени, мінеральне азотне добриво.

Постановка проблеми. Значне забруднення зовнішнього середовища, яке продовжується з наростаючими темпами, веде до необхідності створення нових технологій, які б зменшували цей вплив [12].

Одними з таких технологій є біогазові установки, які можна вважати очисними спорудами відходів сільського господарства (гній, гноївка, стічні води), м'ясо - переробних підприємств, цукрових, спиртових, рибних заводів, боєнь, тому що всі ці відходи активно переробляє анаеробна мікрофлора до нешкідливих, легкозасвоюваних рослинами форм, а гази які при цьому утворюються, людина використовує в своїх цілях. Виробництво біогазу дозволило запобігти викидам метану в атмосферу [9]. Метан впливає на парниковий ефект в 21 раз сильніше, ніж CO₂ і перебуває в атмосфері 12 років [9]. Уловлювання метану кращий короткостроковий спосіб запобігання глобальному потеплінню. Очищений біогаз – біометан є аналогом природного газу і містить 90-95% метану.

Біодобриво, яке вноситься у ґрунт, збагачене мікрофлорою у 10 разів більше, ніж гній, поживні речовини знаходяться у легкодоступній для рослин формі, що веде до збільшення врожайності на 30-40 % [7].

В нашому способі ми пропонуємо воду, через яку проходить біогаз, використовувати як добриво. Таким чином ми одержимо очищений водою біогаз з більшим вмістом метану, екологічно чисте біодобриво і додатково мінеральне азотне добриво.

Метою наших досліджень було створення такого способу очистки біогазу при його виробництві, який сприяв би зменшенню енерговитрат на очистку біогазу, а також додатково забезпечував одержання мінерального азотного добрива з води, яка є водяним запором в очисному пристрої .

© Науковий керівник – доктор біологічних наук, професор Малик О.Г.
Максішко Л.М., 2012

Матеріали і методи досліджень. У процесі роботи проводили хімічне дослідження вод, у яких визначали рН досліджуваної води (1), вміст у ній гідрокарбонатів (2), карбонатів (3), вільних карбонатів (4), сірководню (5), аміаку і іонів амонію (6), фосфатів (7) .

Для досліду було взято два види біоматеріалів (свинячий гній і курячий послід), які одночасно паралельно були закладені у розроблену нами лабораторну біогазову установку для бродіння (Патент України № 69130 від 25.04.2012). Біогаз, який утворився внаслідок бродіння гною, в мезофільному режимі при температурі 34°C проходив по відвідній трубі в перший очисний пристрій (герметичний резервуар з перевареною водою), а біогаз, який утворювався при бродінні курячого посліду, проходив у другий такий же резервуар з водою і там очищався з подальшим відводом в накопичувальні ємності. Для одержання аміачної води потрібно через контрольну переварену воду пропускати біогаз стільки разів, щоб концентрації амонію становила 20-25% (з вмістом азоту 16,4-20,5 %), що відповідає вимогам стандарту до аміачної води. В цьому випадку очисний пристрій (герметичний резервуар з однією і тою самою перевареною водою) використовували у кількох циклах бродіння, що починались із закладання свіжого гною. Домішки вуглекислого газу і сірководню в аміачній воді додатково видаляли осаджуванням, вапном або випаровували у відкритій банці (CO₂ випаровувався, а амоній залишався) до необхідного значення рН, яке постійно контролювали. При цьому потрібно враховувати, що після досягнення рН більше 7,5 амоній поступово починає переходити у леткий аміак, тому потрібно не допускати надмірне зростання лужності. Було здійснено порівняння хімічних показників проби перевареної води, через яку проходив біогаз з курячого посліду (добриво № 1) із аналогічними показниками води, через яку проходив біогаз з свинячого гною (добриво № 2) протягом п'яти діб (табл. 2). При цьому, визначали швидкість випаровування CO₂ із води через певні інтервали часу і зміну рН води (графік 1). А також порівнювалась проба води через яку пройшов біогаз курячого посліду при тривалості бродіння 10 діб (добриво № 3) із пробою води через яку пройшов біогаз свинячого посліду при тривалості бродіння 5 діб (табл. 3). Контрольними були хімічні показники проби перевареної води (табл. 1).

Результати досліджень. У таблиці 2 наведено порівняння дослідної проби води, через яку пройшов біогаз курячого посліду, із дослідною пробою води, через яку пройшов біогаз свинячого гною при тривалості бродіння 5 діб. Дослідні проби води добу після бродіння витримували при кімнатній температурі герметично закритими. Потім були поміщені в холодильник на добу, після чого проводили дослідження.

При порівнянні двох вищезгаданих видів добрив водневий показник (рН) мінерального добрива, одержаного при очистці біогазу курячого посліду у воді, є вищим, ніж добрива, одержаного при очистці біогазу свинячого гною, на 0,36. Вільної вуглекислоти у добриві, одержаному при проходженні біогазу із курячого гною (мінеральне добриво № 1), менше у 1,5 раза (на 32,8 %), а рівень

фосфатів у два рази вищий порівняно з добривом, отриманим після переробки свинячого гною. У мінеральному добриві, одержаному при очистці біогазу свинячого гною, сірководню більше у 2 рази. Фосфатів у добриві № 1 більше у 2,2 рази порівняно із добривом № 2. Амонію у добриві № 1 більше у 52 рази. Азоту у добриві, утвореному при проходженні біогазу з курячого посліду через воду, більше у 52 рази. Фосфору у курячому більше у 2,2 рази.

Таблиця 1

Хімічні показники перевареної води

Методи вимірювання	Показники	Вимірювані величини
8	pH	7,24
2	Гідрокарбонати (HCO ₃ ²⁻), мг/дм ³	273,4
	-«- мг CO ₂ /дм ³ (гідрокарбонатів)	197, 1
10	Карбонати (CO), мг/дм ³	не виявлено
11	Вільна CO ₂ , мг/дм ³	13,0
13	Сірководень (H ₂ S), мг/дм ³	≤ 0,2
6	Аміак і іони амонію (NH ₄ ⁺) (сумарно) мг N /дм ³	0,53
		0,41
4	Фосфати (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	0,280
	-«- мг P/ дм ³	0,091

Таблиця 2

Хімічний склад рідкого мінерального добрива, одержаного при очистці біогазу з курячого посліду (добриво № 1) і свинячого гною (добриво № 2) із п'ятидобовим проходженням газу через воду, M ± m, (n = 3)

№ за/п	Показники	Добриво № 1	Добриво № 2
1	pH	5,69±0,03	5,33±0,01
2	Гідрокарбонати(HCO ₃ ²⁻), мг/дм ³	283,1±3,99***	197,7±3,19
	-«-мгCO ₂ /дм ³ (гідрокарбонатів)	204,2±0,56***	142,2±0,04
3	Карбонати (CO ₃ ²⁻), мг/дм ³	не виявлено	не виявлено
4	Вільна CO ₂ , мг/дм ³	532,4±1,64*	792,4±3,12
5	Сірководень (H ₂ S), мг/дм ³	2,0±0,1**	4,10±0,008
6	Аміак і іони амонію (NH ₄ ⁺) (сумарно) ; мг/дм ³	2,59±0,006***	< 0,05±0,001
		2,01±0,08***	<0,039±0,01
	мг N /дм ³		
7	Фосфати (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	0,514±0,05*	0,236±0,02
	-«- мг P/ дм ³	0,167±0,01*	0,077±0,01

У таблиці № 3 порівнюється мінеральне добриво № 3, яке утворилося при проходженні біогазу курячого посліду через переварену воду протягом 10 днів (добриво № 3) із добривом № 1, яке утворилося на при проходженні біогазу через воду протягом 5 днів (добриво № 1). У добриві № 3 міститься у 8 разів більша кількість амонію порівняно з добривом № 1, тому що через воду пройшло більше біогазу. Азоту у пробі води, через яку проходив біогаз протягом 10 днів, у 8 разів більше. Вільної вуглекислоти у добриві № 3 у 2,3 рази більше, ніж у добриві № 1. Сірководню у добриві № 3 більше у 1,6 рази.

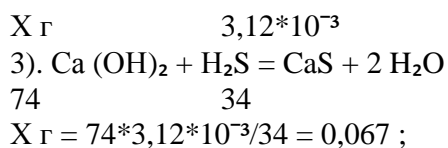
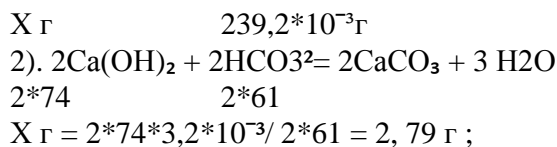
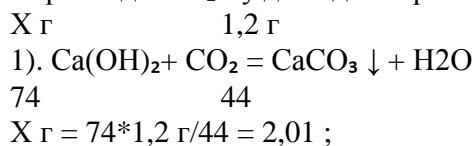
Таблиця 3

Хімічний склад рідкого мінерального добрива одержаного при очистці біогазу з курячого посліду із п'ятидобовим проходженням газу через воду (добриво № 1) і мінерального добрива одержаного при очистці біогазу з курячого посліду із десятидобовим проходженням газу через воду (добриво № 3), $M \pm m$, (n = 3)

№ за/п	Показники	Добриво № 1	Добриво № 3
1	pH	5,69±0,71	5,65±0,2
2	Гідрокарбонати (HCO_3^{2-}), мг/дм ³	283,1±6,81*	239,2±4,12
	-«- мг CO_2 / дм ³ (гідрокарбонатів)	204,2± 0,56***	172,5± 0,56
3	Карбонати (CO_3^{2-}), мг/дм	не виявлено	не виявлено
4	Вільна CO_2 , мг/дм ³	532,4±23,49**	1200±10
5	Сірководень, мг/дм ³	2,0±0,02**	3,12±0,08
6	Аміак і йони амонію (NH_4^+) (сумарно) ; мг/дм ³	2,59±0,23**	20,8±0,54
	-«- мг N / дм ³	2,01±0,13*	16,22±2,01

У випадку кислих ґрунтів для нейтралізації їх кислотності потрібне добриво з більшою лужною реакцією. Для цього до попередньої аміачної води, насиченої додатково CO_2 і H_2S додавали гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для одержання вапняно-аміачного добрива (зв'язані вапном вуглекислота і сірководень осідали на дно).

Для визначення кількості вапна - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, необхідного для нейтралізації 1200 мг/дм³ вільного вуглекислого газу і 239,2 мг/дм³ гідрокарбонату HCO_3^- , а також сірководню H_2S у дослідній пробі води (табл.4) проводили розрахунки :



В результаті потрібно внести 4,867 г вапна на 1 л води (8 днів курячий послід). З метою недопущення надмірної лужності вносимо до води половину розрахованої дози. При цьому утвориться аміачна вода з незначною кількістю домішок. Поверхневий шар води можна зливати, відокремивши від осаду.

Із рисунку 1 бачимо, що після витримування добрива № 1 відкритим при кімнатній температурі через кожну годину зменшується рівень CO_2 , внаслідок випаровування і при цьому рН розчину збільшується в лужну сторону.

Звідси зрозумілим є також можливість регулювати рН добрива. Після досягнення необхідного рН добрива його герметизуємо і зберігаємо на холоді. В таких умовах випаровування CO_2 припиниться і рН залишиться сталим.

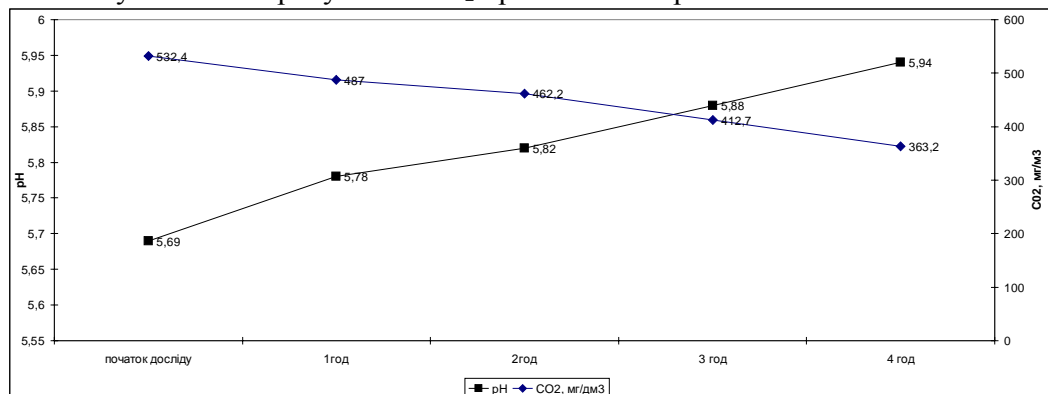


Рис. 1. Залежність зміни рН рідкого мінерального добрива в лужну сторону від швидкості випаровування вуглекислого газу

Між часовою динамікою змін показників рН та концентрації CO_2 у рідкому добриві існує тісний корелятивний зв'язок ($r = 0,74 - 0,98$).

Висновки

1. Досліджено, що при проходженні біогазу через воду, вона насичується цінними корисними елементами, після чого її можна використовувати як добриво.

2. Доведено, що багаторазове пропускання газу через воду сприяє насиченню її корисними елементами.

3. Для утворення аміачної води швидший ефект буде досягнуто коли, через воду пропускати біогаз, що утворився внаслідок бродіння курячого посліду, оскільки він містить більше амонію у 52 рази порівняно із свинячим гноєм.

4. Пропонуємо два способи регулювання рН рідкого мінерального добрива, одержаного при очистці біогазу водою, в бік збільшення:

1. шляхом розгерметизації добрива із випаровуванням CO_2 ;
2. завдяки додаванню вапна.

Література

1. Боглаєнко Д.В., Адамчук Б.І., Шапоров В.П. Біомаса як альтернативне джерело енергії // Тези доповідей 1-го Всеукраїнського з'їзду екологів: міжнар. наук.-техн. конф., 4 –7 жовтня 2006 р. – Вінниця. 2006. – С.215.

2. ГОСТ 23268.3-78. Води мінеральні питні лікувальні, лікувально-столові і природні столові. Методи визначення гідрокарбонат-іонів (титрометричний метод). Введ. 01.09.1978. – М.: Вид-во стандартів, 1978. – 15 с.

3. ГОСТ 4192-82. Вода питна. Методи визначення мінеральних азотовмістимих речовин . Введ. 25.01.1982. – М.: Вид-во стандартів, 1982. – 2 с.

4. ГОСТ 18309-72. Вода питна. Метод визначення вмісту поліфосфатів. Введ. 28.12.1972. – М.: Вид-во стандартів, 1972. – 1 с.
5. Господаренко Г. Удобрюємо сонечко // Агробізнес сьогодні. – 2012. – № 7.
6. Городній Н.Г., Петренко М.И., Яворський А.Г. Кормовиробництво з основами землеробства. – 2-ге видання, перероб. і доп. – К.: Вища школа, 1983. – 328 с.
7. Горбик. В. Переходимо на біодобриво // Дім, сад, город. – 2011 р. - № 4. (квітень)
8. ДСТУ 4077-2011. Якість води. Визначення рН.
9. Кузнецова Анна. Чи прибуткове виробництво біогазу ? // Агробізнес сьогодні. – 2012. - № 8.
10. Строганов Н.С., Буїнова Н.С. Практичний посібник по гідрохімії. – Вид-во Московського університету. 1980. – С.74. (метод визначення карбонатів).
11. Строганов Н.С., Буїнова Н.С. Практичний посібник по гідрохімії. – М.: вид-во Московського університету, 1980. – С.69-72. (метод визначення вільної вуглекислоти).
12. Ткаченко С.Й., Ларюшкін Є.П., Степанов Д.В. Біоконверсія органічних відходів АПК та екологічно збалансовані технології // Екологічний вісник. – № 5-6, 2002. – С.6 -7.
13. Шицкова А. П. Методи дослідження якості води водойм. - М.: Медицина. – 1990. – 114 с. (метод визначення сірководню).

Summary

Maksishko L.M.

Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z.Gzhytskyj

AN ESTIMATION OF PROCESS OF RECEIPT OF PLOUGHED-MINERAL FERTILIZER IS AT CLEANING OF BIOGAZ.

Investigational, that at passing of biogas through water it is saturated valuable useful elements, whereupon it can be considered a fertilizer At mixing of this fertilizer with the dung of chickens, pus of animals which appeared by fermentation get a complex organically-mineral fertilizer due to combination of positive sides both. Than more times to skip gas through water, the more so it is saturated useful elements.

Key words: *biogas, biotfertilizer, anaerobic microorganisms.*

Рецензент – д.с.-г.н., професор, чл.-кор. НААНУ Кирилів Я.І.