

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент
ГРОМ А. А., магістр
СУДАКОВА Д.О., бакалавр

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ВИКОРИСТАННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ З ВІДХОДІВ

Вступ. В Україні гостро стоїть декілька проблем у сфері екології – забруднення навколишнього середовища відходами та брак якісних екологічно чистих добрив [1, 2].

Перспективним вважається застосування у сільському господарстві добрив, які були попередньо зброжені. Впровадження технологій одержання біомінеральних добрив з відходів в Україні тільки набуває поширення. Це пояснюється тим, що більшість досліджень у цьому напрямку спрямовані на визначення кількості біогазу, що виділяється в процесі переробки, а не на якість самих добрив та їх властивостей. Крім того, середня тривалість перебування сировини у реакторі анаеробного збродження коливається на рівні 30-55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування. Експлуатація таких реакторів супроводжується великими капітальними та експлуатаційними витратами, а міжремонтна тривалість роботи триває декілька років.

Основними способами інтенсифікації технології біоенергетичної утилізації відходів є: підвищення температури збродження (мезофільного 32-35°C, термофільного 52-55°C) [1] і ефективності перемішування осаду; підвищення кількості колоній мікроорганізмів; попередня механічна, хімічна та термічна обробка субстрату [3, 4]. Дані методи є за окремими параметрами ефективними, проте у більшості випадків затратними та технологічно складними для впровадження.

Дослідження, спрямовані на знаходження нових методів інтенсифікації процесів одержання добрив у реакторі анаеробного збродження, є актуальними та своєчасними.

Одним з основних показників якості біомінерального добрива є вміст мінеральних речовин (зольність). Зольність характеризує мінеральну частину добрива, її можна виразити у відсотках від сухої речовини. Завдяки цьому показнику можна спрогнозувати ефективність використання біомінерального добрива у ґрунті.

Водночас, у нашій державі щорічно накопичується велика кількість N-, P-, K-, Ca-вмісних відходів, зокрема, осадів стічних вод, гною великої рогатої худоби (ВРХ), побутових органічних решток, продуктів виробництва соняшникової олії, бурякового жому, які є цінною сировиною для одержання нових видів біомінеральних добрив.

Буряковий жом – проблемний побічний продукт виробництва цукру. Його кількість сягає 80% від маси переробленої сировини. Досі споживачами цього продукту були тваринницькі ферми, які не справляються з великими обсягами даного відходу – жом досить швидко псується і повністю втрачає поживну цінність.

Тому технологія анаеробного метанового збродження є одним із варіантів комплексного вирішення екологічних, економічних і енергетичних проблем агропромислового комплексу.

Після анаеробного збродження утворюється метан, який так само можна використовувати для тваринницьких ферм, наприклад, для опалення приміщення в зимовий час. Також після анаеробного збродження утворюється біомінеральне добриво, яке доцільно використовувати як рідку удобрювальну речовину.

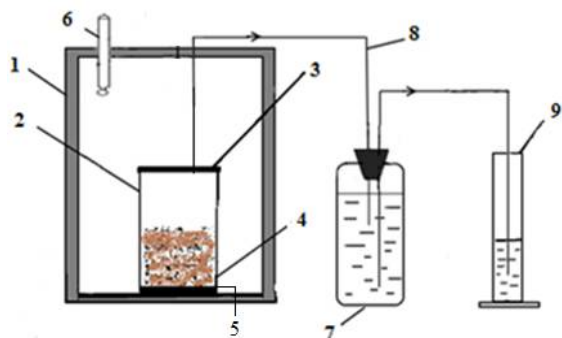
Застосування ферментативного каталізу у технології одержання біомінеральних добрив є новим науковим напрямком. Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи. Таке загальне визначення підкреслює хімічну природу практично всіх існуючих ензимів, тобто всі ферменти є білками [5].

Постанова задачі. Метою роботи є дослідження впливу добавки молочної сироватки на процес одержання біомінерального добрива з відходів шляхом анаеробного зброджування.

Результати роботи. Експеримент проводили у скляному реакторі ємністю 1 дм³, щільно закритому гумовою пробкою, до якого приєднували герметичну ємність для збору біогазу та циліндр для вимірювання об'єму витісненої біогазом води [5].

Підтримку постійної температури мезофільного режиму зброджування виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором. Для мінімізації теплових втрат біореактора використовували пінопластовий ковпак з товщиною стінки 20 мм. Схема лабораторної установки одержання біомінерального добрива представлена на рис.1.

Дослідження проводили наступним чином.



- 1 – герметичний теплоізолюючий ковпак;
- 2 – біореактор; 3 – кришка герметична;
- 4 – нагрівач з терморегулятором;
- 5 – електроживлення; 6 – термометр;
- 7 – приймач газу; 8 – трубопровід відводу газу; 9 – циліндр для вимірювання об'єму води

Рисунок 1 – Схема лабораторної установки одержання біомінерального добрива

температура становитиме 33°C (що є мезофільним режимом).

У дослідженнях використовували молочну сироватку наступного складу, %: вода – 77; мінеральні речовини – 12,38; білки (альбумін та глобулін) – 7; вуглеводи (молочний цукор) – 2,95; жири – 0,05.

На першому етапі експериментальних досліджень встановили вплив добавки молочної сироватки у співвідношенні 1:30 на вихід біогазу та тривалість процесу анаеробного зброджування. У дослідженнях для одержання біомінеральних добрив використовували наступні відходи: фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільнений активний мул; гній великої рогатої худоби (ВРХ) з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів; побутові відходи (%: борошна – 11, картоплі – 29, яблук – 27 та буряку – 33) з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів (табл.1).

У біореактор завантажували вихідну сировину, герметично закривали кришкою з трубопроводом для відводу газу, що з'єднував реактор та приймач біогазу. Приймач біогазу заповнювали водою. До біореактора приєднували нагрівач з терморегулятором, які підключали до електроживлення та накривали герметичним теплоізолюючим ковпаком. Після цього всі з'єднувальні канали перевіряли на герметичність. Об'єм біогазу заміряли за обсягом витісненої рідини (води) з приймача газу в циліндр. Щодооби у мірному циліндрі з водою контролювали об'єм біогазу, який утворився.

При цьому під ковпаком підтримувалась температура 37°C, адже доведено, що за таких умов різниця температури у ковпаку і реакторі складає 4°C, тому у апараті темпера-

Таблиця 1 – Співвідношення вихідних компонентів (відходів), які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування в перерахунку на 1 кг

№ завантаження	Вихідні компоненти	Вміст, %
1	Ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом	15,4
	Осад після вилучення фосфатів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння	84,6
2	Гній ВРХ	95,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	5,0
3	Побутові відходи	95,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	5,0

На рис.2 представлено отримані експериментальним шляхом залежності об'єму виділеного біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування та виду завантаження, де 1 – гній ВРХ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів з додаванням сироватки; 2 – гній ВРХ без добавок; 3 – побутові відходи, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів з додаванням сироватки; 4 – осад після вилучення фосфатів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом з додаванням сироватки; 5 – осад після вилучення фосфатів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом без додавання сироватки.

Встановлено, що найбільш інтенсивне виділення біогазу спостерігається при використанні в якості вихідної сировини фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів

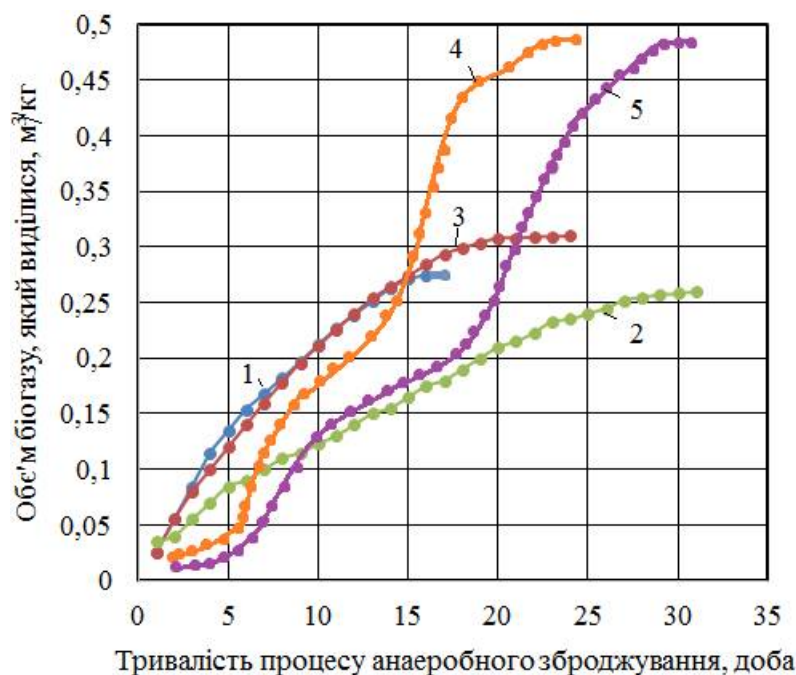


Рисунок 2 – Залежність об'єму виділеного біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільненого активного мулу з додаванням сироватки (залежність 4). Процес тривав 20 діб, вихід біогазу становив 0,48 м³/кг. У пробі з аналогічною сировиною (5), до якої сироватка не додавалася, вихід біогазу мав ідентичний показник, проте тривалість процесу зброджування становила вже 30 діб.

З цього випливає, що добавка молочної сироватки до сировини призводить до скорочення

ня тривалості процесу анаеробної переробки відходів з 30 до 20 діб, тобто у 1,5 рази і, як наслідок, дозволяє скоротити час перебування сировини у реакторі.

Інтенсивне виділення біогазу спостерігалось і при використанні в якості вихідної сировини гною ВРХ із додаванням сироватки (залежність 1). Процес тривав 16 діб, вихід біогазу становив $0,275 \text{ м}^3/\text{кг}$. Вихід біогазу з побутових відходів та сироватки склав $0,31 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 24 доби (залежність 3). Виходячи з аналізу проби (залежність 2), можна побачити, що із використанням гною ВРХ без додавання ферментної добавки біогаз виділявся досить повільно (31 добу), а його вихід становив $0,26 \text{ м}^3/\text{кг}$. У табл. 2 наведено залежність якості біогазу від сировини, що використовувалася в процесі переробки з добавкою молочної сироватки у співвідношенні 1:30.

Таблиця 2 – Залежність якості біогазу від сировини з добавкою молочної сироватки у співвідношенні 1:30

Сировина	Якість біогазу, %		
	CH ₄	CO ₂	Інші гази
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільнений активний мул	68	31	близько 1
Гній ВРХ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів	62	37	
Побутові відходи, осад після коагуляційного вилучення фосфатів	65	34	

Видно, що найбільша кількість метану 68 % спостерігається у біогазі, отриманому з сировини на основі соняшникового лушпиння та ущільненого активного мулу; найменша – 62% – з гною ВРХ з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів.

Хімічний склад зброджених біомінеральних добрив, одержаних з відходів, в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013 [7] надано у табл.3.

Таблиця 3 – Хімічний склад зброджених біомінеральних добрив, одержаних з відходів, з додаванням молочної сироватки у співвідношенні 1:30 в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013 [7]

Найменування показника	Відходи, що перероблялись у біомінеральні добрива			ДСТУ 7369:2013 групи 1
	Фосфатовмісний осад після обробки міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом (марка Б)	Гній ВРХ з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів (марка В)	Побутові відходи з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів (марка Г)	
1	2	3	4	5
Масова частка органічної речовини, %	41,8	68,7	69,5	не менше 40

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5
Масова частка поживних речовин, %				
Нітроген загальний	5,2	2,9	2,1	не менше 1,5
Фосфор загальний	5,02	1,54	1,4	не менше 0,7
Калій	10,1	2,53	8,04	–
Кальцій	9,85	10,7	8,83	–
Мікроелементи, мг/кг				
Стронцій	28	24	–	50-70
Свинець	26	–	2,7	100-200
Ртуть	–	–	–	2-5
Кадмій	–	–	–	3-5
Нікель	–	–	–	50-75
Хром ³⁺	–	150	–	100-400
Марганець	260	620	200	250-750
Цинк	700	227	8	300-1000
Мідь	288	80	16	100-300
Кобальт	–	–	–	5-20
Ферум ³⁺	2040	3920	658	–
Кремній	6000	3312	9520	–

Показано, що біомінеральні добрива, одержані з відходів, відповідають існуючим стандартам, є поживними, містять у достатній кількості такі важливі компоненти як Нітроген, Фосфор, Калій та Кальцій. Вміст важких металів не перевищує гранично допустимих норм. Найбільший вміст поживних елементів (%: N – 5,2; P – 5,02; K – 10,1; Ca – 9,85) виявлено у біомінеральному добриві, одержаному з фосфатовмісного осаду після обробки міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння та ущільненого активного мулу ферум(III) хлоридом. Результати роботи дають змогу зробити висновок, що розробка технологій переробки вторинної сировини у якісні біомінеральні добрива є новим та перспективним науковим напрямком.

На наступному етапі експериментальних досліджень провели випробування ефективності одержаних біомінеральних добрив марок Б, В та Г для вирощування зернових та зерново-бобових культур у виробничих умовах.

Наукові дослідження проводилась на базі Єрастівської дослідної станції Державної установи Інституту зернових культур Національної академії аграрних наук України (ДУ ІЗК НААН). Агротехніка у досліді – загальноприйнята для зони. Після збирання попередника проводили дворазове лушення стерні з наступною оранкою на глибині 20-22 см. Весняна обробка ґрунту полягала у ранньовесняному боронуванні та передпосівній культивуванні. Сівбу ячменю ярого сорту «Сталкер» та гороху сорту «Царевич» здійснювали сівалкою СН-16 звичайним рядковим способом з подальшим прикочуванням засіяних площ.

Біомінеральні добрива застосовували шляхом внесення під передпосівну культивування ячменю ярого та гороху. Біомінеральні добрива вносили під передпосівну культивування з подальшою заробкою їх у посівний шар ґрунту. Норма внесення кожного

добрива складала 15 кг у фізичній вазі на 100 м². Площа дослідних ділянок становила 100 м² в трикратній повторності.

Закладку дослідів, проведення експериментальних досліджень, обліків і спостережень, відбір зразків виконували відповідно методики до польового дослідження та загальноприйнятих методичних рекомендації ДУ ІЗК НААН.

У фазі трубкування ярого ячменю сорту «Сталкер» в досліді відібрані зразки рослин для виявлення впливу біомінеральних добрив на біометричні показники даної культури. Результати досліджень представлені в табл.4.

Таблиця 4 – Біометричні показники рослин ячменю сорту «Сталкер» залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза виходу в трубку)

Варіант	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість вузлових корінців, шт./росл.	Маса 1 рослини, г	Коефіцієнт кущення
1	Контроль	41,5	2,6	1,7	1,5
2	Б	46,6	4,4	2,4	2,0
3	В	43,0	3,1	2,1	1,7
4	Г	42,5	3,1	2,0	1,6

Аналіз рослинних зразків показав, що висота рослин на ділянках, де вносились біомінеральні добрива, в середньому більша на 1-5,1 см порівняно з контрольним варіантом. Кращі результати одержано від внесення біомінерального добрива марки Б, де висота рослин на 5,1 см і маса однієї рослини на 0,7 г більші від контрольного варіанта.

При застосуванні цього добрива у рослин збільшувались на 33,3% кількість пагонів кущення та на 1,8 шт. на 1 рослину вузлових коренів порівняно з контрольним варіантом. Це пояснюється тим, що в даному добриві (марка Б) помітно більший вміст загального Нітрогену та Фосфору порівняно з іншими біомінеральними добривами, що найбільш необхідні для росту та розвитку ячменю і які знаходяться в дефіциті в ґрунтах степової зони. Інші біомінеральні добрива, взяті на випробування, також мали позитивний вплив, хоча й дещо менший, на ріст рослин ярого ячменю порівняно з контрольним варіантом.

Під час фази бутонізації гороху проведено відбір рослинних зразків з метою визначення впливу біомінеральних добрив на їх ріст та розвиток. Дані біометричних показників представлені в табл.5.

Таблиця 5 – Біометричні показники рослин гороху сорту «Царевич» залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза бутонізації)

Варіант	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість бутонів на 1 рослині, шт.	Кількість листків, шт.	Маса 1 рослини, г
1	Контроль	41,1	5,2	12,2	7,74
3	Б	44,9	7,8	13,6	9,03
4	В	44,8	7,2	13,4	8,66
5	Г	44,5	6,9	13,3	8,24

Аналіз біометричних показників показав, що найбільший ефект, який відобразився на висоті рослин, мало застосування біомінерального добрива марки Б, так порівняно з контролем приріст становив 3,8 см або 9,3%. Добрива марок В та Г відрізнялися від контролю відповідно на 3,7 та 3,6 см.

Кількість бутонів – важливий показник продуктивності. Кількісний аналіз показав вплив біомінеральних добрив на формування генеративних органів у рослин гороху. Так, найбільше бутонів на одній рослині було відмічено при застосуванні добрива марки Б, яке збільшувало даний показник на 2,6 шт., добрива марок В та Г підвищували кількість бутонів на рослинах на 2,0 та 1,7 штук відповідно.

Застосування вказаних вище біомінеральних добрив також вплинули на кількість листків, які сформувались на даній фазі. Так, порівняно з контролем добрива залежно від марки збільшували кількість листків на 9,0-14,8%.

Маса рослин гороху при застосуванні добрив найбільш інтенсивно збільшувалась у варіанті із використанням добрива марки Б, що порівняно з контролем становило 16,7%, біомінеральних добрив марки В та Г – відповідно на 11,9 та 6,5%.

Використання в технології вирощування ячменю ярого сорту «Сталкер» та гороху сорту «Царевич» біомінеральних добрив позитивно впливає на формування елементів структури врожайності. В результаті проведених досліджень можна зробити висновок про те, що найбільший вплив на рослини гороху сорту «Царевич» мало біомінеральне добриво марки Б, що відображалось на всіх біометричних показниках. Добрива марок В та Г мали дещо слабкіший вплив на розвиток рослин порівняно з контролем, проте й він був помітним, тому одержані біомінеральні добрива можна рекомендувати до використання у технології вирощування зернових та зерново-бобових культур.

На наступному етапі дослідили процес анаеробної переробки бурякового жому в поєднанні з молочною сироваткою. В подальших міркуваннях будемо називати суміш сироватки та сировини вихідним субстратом.

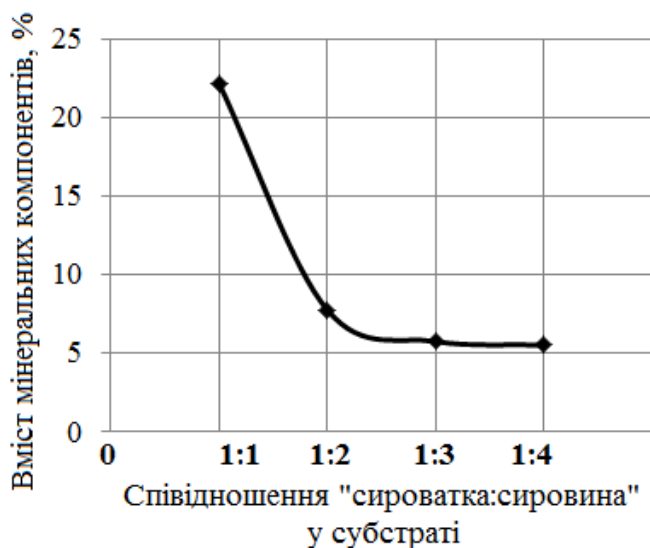


Рисунок 3 – Вплив співвідношення «сироватка : сировина» на вміст мінеральних компонентів субстрату

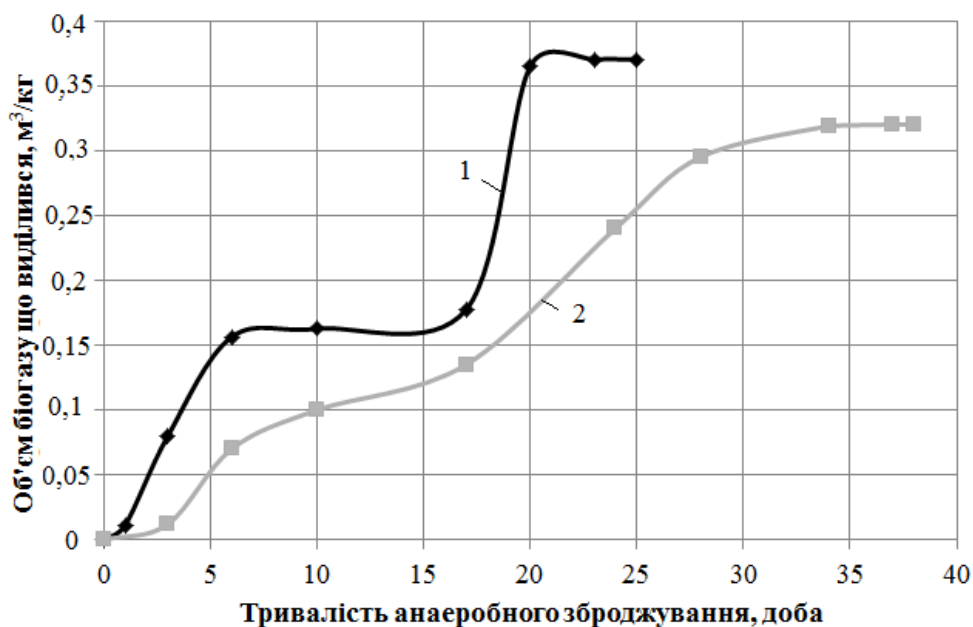
дження з визначення об'єму біогазу, що виділився, проводили при співвідношенні компонентів 1:1. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування при застосуванні у якості сировини бурякового жому з додавання сироватки і без додавання надано на рис.4.

Встановлено, що для даного типу сировини добавка молочної сироватки призводить до прискорення процесу одержання біомінерального добрива з 38 до 25 діб, тобто у 1,52 рази і, як наслідок, дозволяє скоротити час перебування сировини у реакторі.

Встановлено вплив співвідношення «сироватка : сировина» на вміст мінеральних компонентів субстрату (рис.3), який визначали наступним чином. Невелику кількість субстрату спочатку висушили до постійної маси у сушильній шафі (при температурі 100-105°C), а потім піддали обробці у муфельній печі (при температурі 700-900°C). Отримавши золу, далі мали змогу визначити відсотковий вміст мінеральних речовин, що містяться у кожному субстраті.

Результати досліджень показали, що найбільша кількість мінеральних речовин (22,15%) міститься у субстраті зі співвідношенням компонентів «сироватка : сировина» 1:1. Тому подальші дослідження

Крім того, вихід біогазу у пробі без сироватки є меншим на 14%. Вологість збродженого добрива становить 84% (оптимальна вологість рідких біомінеральних добрив коливається в межах 80-90%). Вміст мінеральних компонентів у збродженому біомінеральному добриві складає 65,76%.



1 – з додаванням сироватки; 2 – без додаванням сироватки

Рисунок 4 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного збродження при застосуванні у якості сировини бурякового жому

Отже, можна зробити висновок, що добавка молочної сироватки до сировини позитивно впливає на газовиділення та якість біомінерального добрива.

Компоненти біомінерального добрива для дослідів були обрані не випадково, адже жом від цукрового буряку та молочна сироватка є відходами харчової промисловості, що спрощує їх подальшу переробку та затрати на експлуатацію. Хімічний склад збродженого біомінерального добрива, одержаного з бурякового жому в поєднанні з молочною сироваткою, надано у табл. 6.

Таблиця 6 – Хімічний склад збродженого біомінерального добрива, одержаного з бурякового жому в поєднанні з молочною сироваткою, в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013 [7]

Найменування показника	Значення показника	ДСТУ 7369:2013 групи 1
1	2	3
Масова частка органічної речовини, %	34,24	не менше 40
Масова частка поживних речовин, %		
Нітроген загальний	6,20	не менше 1,5
Фосфор загальний	1,44	не менше 0,7
Калій	5,95	–
Кальцій	12,89	–

Продовження таблиці 6

1	2	3
Мікроелементи, мг/кг		
Стронцій	52	50–70
Нікель	55	50–75
Цинк	426	300–1000
Мідь	147	100–300
Кобальт	6	5–20

В табл. 4 показано, що біомінеральне добриво, одержане з бурякового жому з добавкою молочної сироватки, відповідає ДСТУ 7369-2013, містить достатню кількість поживних елементів: Нітрогену, Фосфору, Калію та Кальцію.

В наступних дослідженнях заплановано проведення виробничого випробування одержаного добрива для вирощування сільськогосподарських культур.

Висновки. Вперше показано та експериментально доведено, що додавання молочної сироватки до сировини дозволяє скоротити час перебування продуктів переробки у реакторі одержання біомінерального добрива у 1,5-2,2 рази. Проведено виробничі випробування одержаних біомінеральних добрив у технології вирощування ячменю ярого сорту «Сталкер» та гороху сорту «Царевич». У результаті експериментальних досліджень виявлено, що зі збільшенням співвідношення «сироватка : сировина» у субстраті з 1:4 до 1:1 вміст мінеральних речовин підвищується з 5,53 до 12,15%. Показано, що біомінеральні добрива, одержані з відходів з добавкою молочної сироватки, відповідають ДСТУ 7369-2013. Вміст важких металів не перевищує гранично допустимих норм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козловська С.Б. Обладнання анаеробного зброджування осадків стічних вод з метою отримання та утилізації біогазу на комунальних очисних спорудах водовідведення / С.Б.Козловська, К.Б.Сорокіна // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – К.: Изд-во „Техніка”. – 2010. – Вып. 93. – С.206-215.
2. Пахненко Е.П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения / Е.П.Пахненко. – 3-е изд. (эл.). – М.: БИНОМ. – 2015. – 314с.
3. Дичко А.О. Інтенсифікація процесу біоенергетичної трансформації біомаси у біогаз / А.О.Дичко, Л.І.Євтєєва, І.О.Ополінський // Управління розвитком складних систем. – К.: КНУБА. – 2015. – № 22. – С.193-198.
4. Садова Ю.М. Отримання біогазу шляхом інтенсифікації біологічного очищення стічних вод від екологічно небезпечних забруднювачів / Ю.М.Садова, А.О.Дичко // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Вип. 1/2012 (72). – С.174-177.
5. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів / А.В.Іванченко // Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки). – 2017. – № 1(30). – С.169-173.
6. Ivanchenko A.V. Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products / A.V.Ivanchenko // Pratsi Odes'kyi Politechnichniy Universytet. – 2015. – №3(47). – P.126-132.
7. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення (БЗ №3-6-2013/209): ДСТУ 7369-2013. – [Чинний з 2014.01.01]. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 7с.

Надійшла до редколегії 24.04.2018.