

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 548.736:546.562:541.49

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.177

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент
КІЗИМШИНА Т.О., зав. лабораторії

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ (II) З АЛІФАТИЧНИМИ АМІНАМИ В РЕАКЦІЯХ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Вступ. Комплексні сполуки іонів перехідних металів з різними лігандами є активними каталізаторами багатьох окисно-відновних процесів. Для розкладу H_2O_2 використовують іони мангану, феруму, кобальту, купруму, але каталітично діють не солі метало-іонів, а їх комплекси [1]. Найбільш активними каталізаторами є елементи перехідних металів. На каталітичну активність комплексів значно впливає природа молекул, які входять в координаційну сферу іону [2-7].

Активними моделями каталізаторів в реакціях розкладу пероксидів водню є комплекси з амінами і деякими гетероциклічними амінами.

При порівнянні швидкості розкладу пероксиду водню з окремими компонентами знайдено, що каталітично активними є комплекси, в яких число координованих лігандів до іону металу дорівнює 2-3.

Вибір пероксиду водню в якості субстрату при вивченні кінетики і механізму дії каталізатора пояснюється тим, що продукти пероксиду водню не ускладнюють сам каталітичний процес.

Комплексний іон купруму (II) має велике значення як каталізатор багатьох окисно-відновних процесів. Пара $Cu(I) - Cu(II)$ приймає участь в багатьох окисно-відновних процесах.

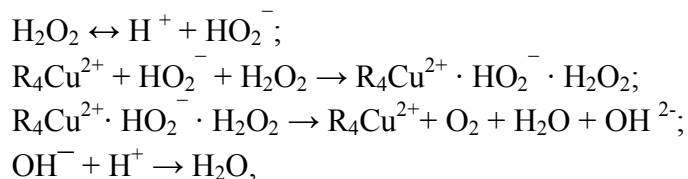
Внаслідок каталітичного розкладу перекису водню (H_2O_2) на кожні 2 молекули H_2O_2 виділяється тільки одна молекула кисню та значна кількість тепла: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Існує необхідність одержання нових сполук, які б могли каталізувати розклад перекису водню. Такими сполуками можуть бути комплексні сполуки купруму (II) з аліфатичними амінами [3-5].

У ряді робіт було виявлено каталітичну активність комплексних сполук нітрату міді (II) з деякими аліфатичними амінами при гомогенному каталізі [4].

Постановка задачі. На підприємствах хімічної промисловості існує проблема очищення стічних вод від пероксиду водню перед подачею на біологічні очисні споруди.

У роботах [2-4] при вивченні гомогенного каталізу розкладу пероксиду водню було встановлено, що комплексні сполуки купруму (II) з амінами діють на механізми утворення проміжних сполук. Було визначено, що в склад проміжного продукту входять як комплексний іон купруму (II), так і молекула пероксиду водню і аніон HO_2^- . Тим самим створюються умови швидкої взаємодії аміну з пероксидом водню:



де R – відновний амін.

При гетерогенному каталізі на поверхні катализатора відбувається адсорбція пероксиду водню.

Метою роботи є визначення можливості використання комплексних сполук нітрату купруму (II) з аліфатичними амінами як катализаторів розпаду пероксиду водню. Вибір в якості об'єкта випробувань H_2O_2 обумовлений тими обставинами, що між каталізом перекису водню і деякими іншими каталітичними біохімічними процесами існує аналогія.

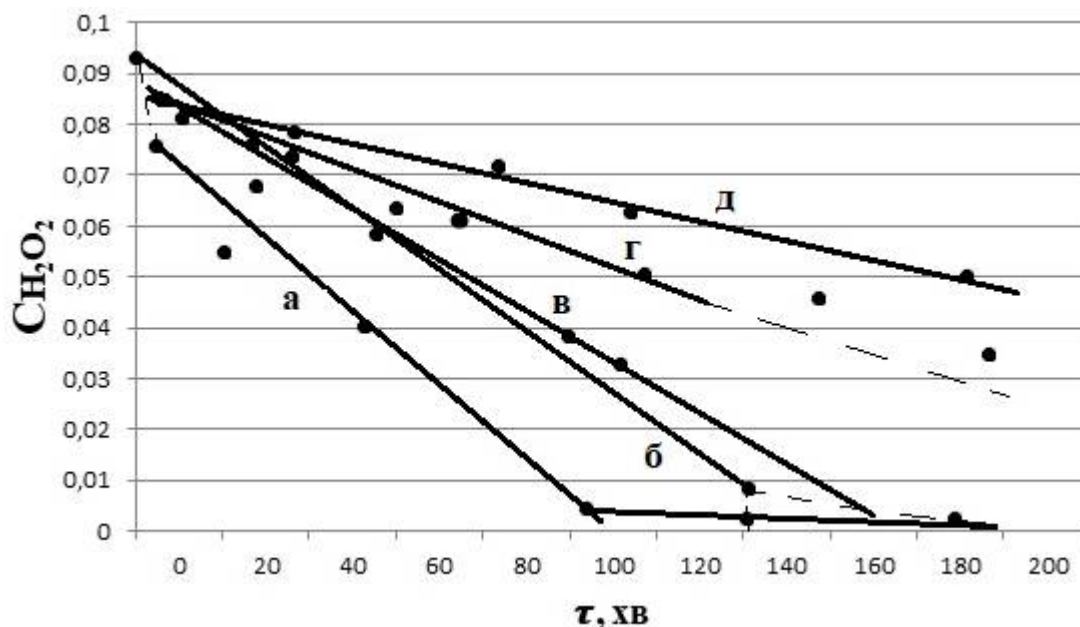
Результати роботи. В роботі [8] описані умови синтезу координаційних сполук купруму (II) з аліфатичними амінами. Визначено склад сполук, їх фізико-хімічні властивості. При температурі 25-30°C визначено каталітичну активність компонентів моно-, ди- і тризаміщених амінів.

Комплексні сполуки купруму(II), нітрату з аліфатичними амінами в твердому стані одержували з водно-спиртових розчинів цих сполук в молекулярному співвідношенні $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \text{Lig} = 1:2$ (де Lig – аліфатичний амін). Одержані осади відфільтровували, промивали тричі ефіром, сушили на повітрі.

Для досліду використовували 0,02 н пероксид водню, концентрацію пероксид водню контролювали титруванням KMnO_4 . Дослідження проводили в термостаті, температуру підтримували постійною з точністю $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Об'єм реакційної суміші у всіх дослідах був постійним – 50 мл. Час проведення досліду 3 год.

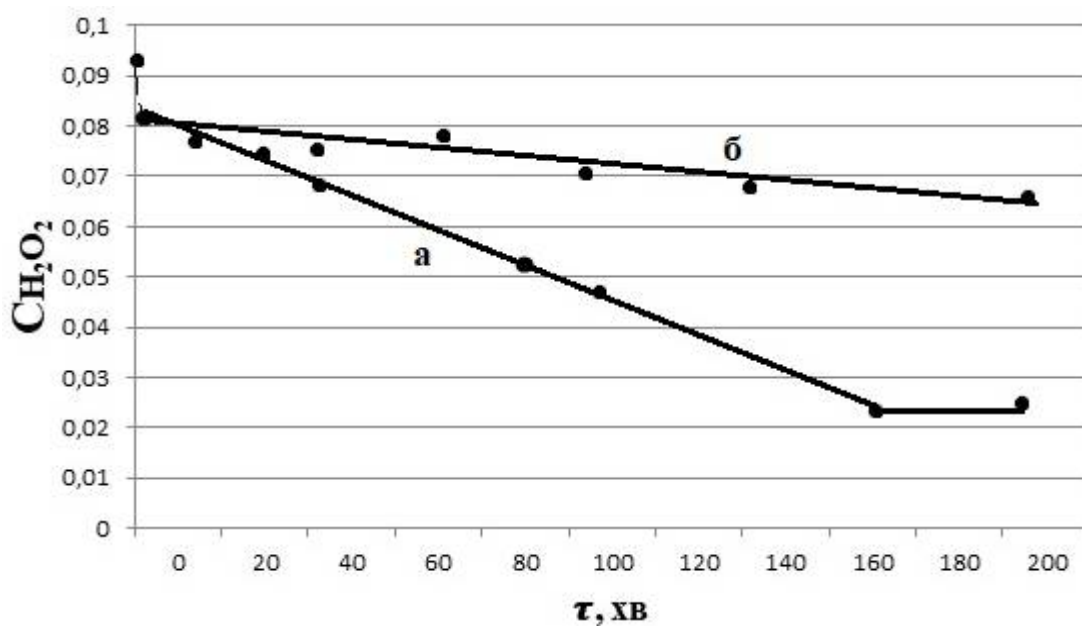
Аналіз купруму (II) в комплексах проводили йодометричним методом, склад карбону, нітрогену і гідрогену визначили на аналізаторі фірми Хьюмет-Пікард, модель 858.

Для проведення випробувань комплексні сполуки купруму(II) з аліфатичними амінами подрібнювали у ваговій ступці до дрібно дисперсного стану і вносили в 0,096 н розчин пероксиду водню таким чином, щоб кількість комплексу на літр розчину пероксиду водню складала $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Каталітичну активність визначали на 1 моль катализатора. На рис.1-3 наведено залежності швидкості розкладання пероксиду водню комплексними сполуками купруму (II) з амінами від часу.



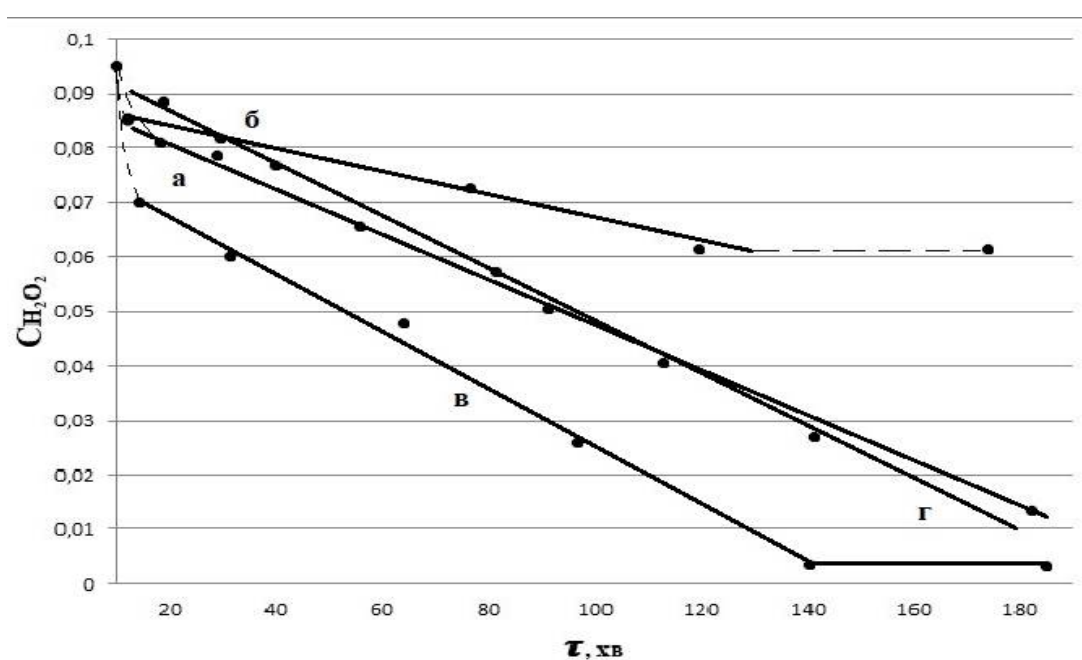
а – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$; б – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; в – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$;
г – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2$; д – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_2$

Рисунок 1 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) третинними аліфатичними амінами



а – $Cu(NO_3)_2[(C_4H_9)_2NH]_2$; б – $Cu(NO_3)_2[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2$

Рисунок 2 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) вторинними аліфатичними амінами



а – $Cu(NO_3)_2(C_6H_5CH_2NH_2)_2$; б – $Cu(NO_3)_2[(C_2H_5)_2NH]_2$; в – $Cu(NO_3)_2(C_3H_7NH_2)_2$;
г – $Cu(NO_3)_2(C_5H_{11}NH_2)_2$

Рисунок 3 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) первинними аліфатичними амінами

В табл. 1 представлено дані по каталітичній активності комплексних сполук купруму (II) з амінами.

Таблиця 1 – Каталітична активність комплексних сполук нітрату купруму (II) з аліфатичними амінами по відношенню до реакції розкладу пероксиду водню

№ з/п	Каталізатор	W, Моль H ₂ O ₂ / Хв. моль
1	Cu(NO ₃) ₂ (C ₄ H ₉) ₃ N	3,93
2	Cu(NO ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₃ N	3,05
3	Cu(NO ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂) ₂	2,7
4	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₄ H ₉) ₂ NH] ₂	2,6
5	Cu(NO ₃) ₂ (C ₃ H ₅) ₃ N	2,3
6	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₂ H ₅) ₂ NH] ₂	2,25
7	Cu(NO ₃) ₂ (C ₃ H ₅ NH ₂) ₂	2,05
8	Cu(NO ₃) ₂ (C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₂	1,7
9	Cu(NO ₃) ₂ (C ₉ H ₁₃ N) ₂	1,5
10	Cu(NO ₃) ₂ (C ₄ H ₁₁ N) ₂	1,25
11	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ NH] ₂	0,57

Згідно з проведеними випробуваннями каталітична активність комплексів купруму(II) з аліфатичними амінами посилюється від первинного до вторинного і третинного амінів. Більша каталітична активність виявлена у комплексів купруму(II) з третинними амінами.

Підвищена каталітична активність з третинними амінами обумовлена просторовими утрудненнями, які виникають в площині координації. Первинні і вторинні аміни не мають таких громіздких замісників і утворюють більш стійкі комплекси з купрумом(II), ніж третинні аміни. Це ускладнює реакцію входження субстрату в координаційну сферу каталізатора.

Одержані комплексні сполуки купруму(II) з амінами на розчиняються у воді, тому ми можемо вважати, що вони мають полімерну будову.

Висновки. Одержані на основі випробувань комплексні сполуки купруму (II) з аліфатичними амінами можна рекомендувати в якості каталізаторів розкладу пероксидних сполук стічних вод підприємств хімічної промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Николаев Л.А. Адсорбционная активация каталитической функции меди и железа и их комплексных соединений / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1954. – Т.28, вып.2. – С.275-280.
2. Николаев Л.А. Некоторые вопросы органического катализа / Л.А.Николаев // Проблемы кинетики и катализа. – 1960. – Т.10. – С.240-246.
3. Николаев Л.А. Каталитические функции ионов металлов в гомогенной среде / Л.А.Николаев // Кинетика и катализ. – 1960. – Т.1. – С.94-100.
4. Николаев Л.А. К вопросу о природе каталитического действия в гомогенной среде / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1958. – Т.32, вып. 5. – С.1131-1135.
5. Николаев Л.А. Каталитическая активность комплексных соединений меди / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1951. – Т.25, вып.12. – С.1427-1432.
6. Николаев Л.А. Каталитическая активность стереоизомерных форм комплексных соединений кобальта / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1953. – Т.27, вып.10. – С.1592-1594.
7. Николаев Л.А. О связи между структурой и каталитической активностью у некоторых комплексных соединений / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1951. – Т.25, вып.12. – С.1437-1445.
8. Бончаев П. Комплексообразование и каталитическая активность / П.Бончаев // М.: Мир, 1975. – 272с.

Надійшла до редколегії 05.03.2018.

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 зброджування 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 зброджування (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 зброджування, 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 зброджування є одним із варіантів комплексного вирішення екологічних, економічних і енергетичних проблем агропромислового комплексу.

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

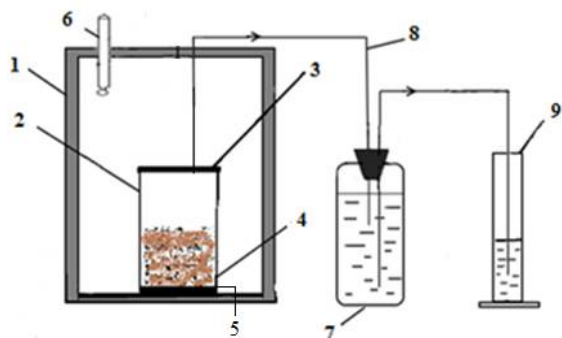
Застосування ферментативного каталізу у технології одержання біомінеральних добрив є новим науковим напрямком. Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи. Таке загальне визначення підкреслює хімічну природу практично всіх існуючих ензимів, тобто всі ферменти є білками [5].

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 – трубовідвід 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. Щодо 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

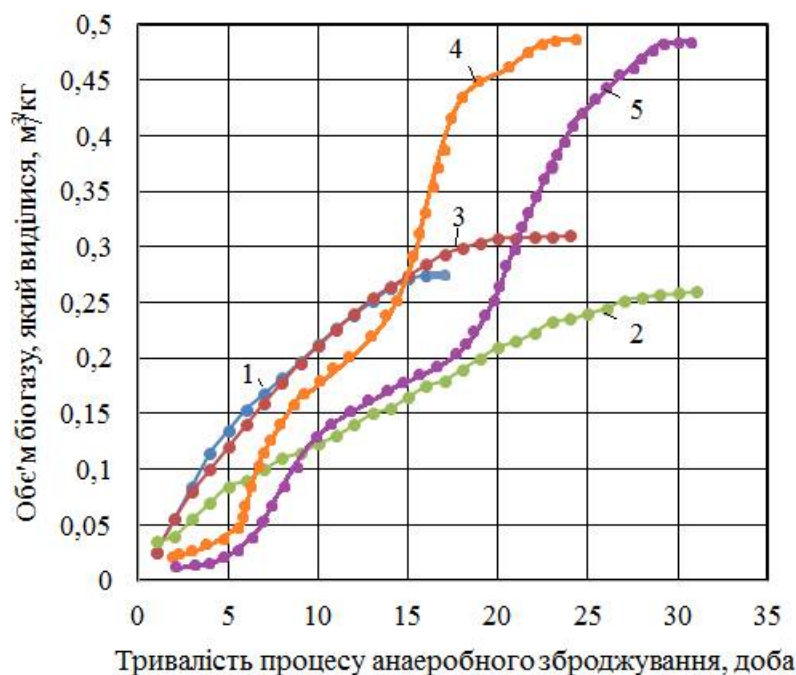


Рисунок 2 – Залежність об'єму виділеного біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

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 соляникового 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 досліду 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.

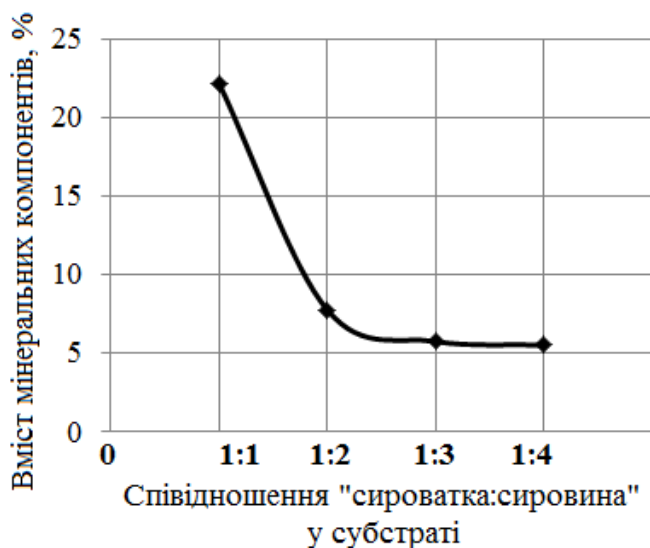


Рисунок 3 – Вплив співвідношення «сироватка : сировина» на вміст мінеральних компонентів субстрату

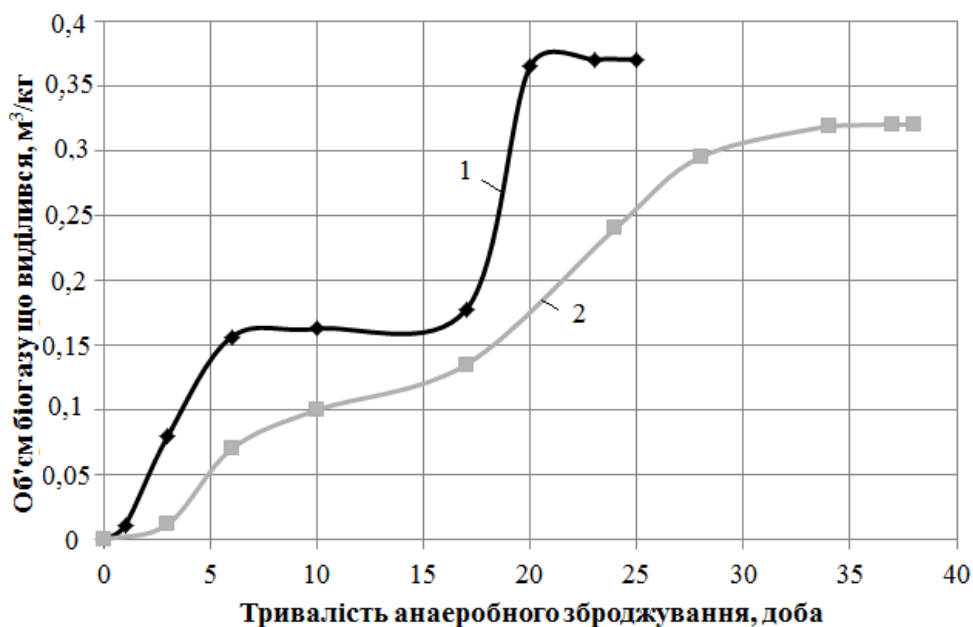
дження з визначення об'єму біогазу, що виділився, проводили при співвідношенні компонентів 1:1. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування при застосуванні у якості сировини бурякового жому з додавання сироватки і без додавання надано на рис.4.

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.

КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ГОЛОВЕЙ О.П., к.х.н., доцент
ЛАШКОВА А.Т., студентка
КРИВОНОС О.С., студентка
ЗАЦАРЕНКО С.С., студентка

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗБАГАЧЕННЯ ҐРУНТІВ МІКРОБІОЛОГІЧНИМ ДОБРИВОМ

Вступ. Антропогенно-техногенний вплив на довкілля постійно збільшується і досягає критичних значень, що позначилось значною мірою на деградації ґрунтового покриву. Погіршуються фізичні і хімічні властивості ґрунтів, зростають площі деградованих земель, забруднених атмосферними викидами і стічними водами, хімічними речовинами і радіонуклідами [1, 2].

Місто Кам'янське належить до одного із промислових регіонів України, в ньому зосереджені наступні підприємства: «ХайдельбергЦемент», «Дніпровський металургійний комбінат», «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ», «Придніпровський хімічний завод», «ТехноНІКОЛЬ», «ДніпроАзот», «СВРАЗ Баглейкокс». Тому весь ґрунт на території міста забруднений сполуками металів, цементним пилом та хімічними речовинами.

Постановка задачі. Метою дослідження є процес відновлення та родючості ґрунтів, задіяних в сільському господарстві, шляхом застосування добрив.

У роботі використано сучасні методи дослідження ефективності застосування добрив в практиці вирощування пшениці.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- проаналізувати екологічний стан ґрунтів м. Кам'янського;
- розробити власну покращену рецептуру мікробіологічного добрива;
- провести порівняльний аналіз ефективності застосування органо-мінерального та мікробіологічного добрив.

Результати роботи. Для проведення дослідження ґрунтів м. Кам'янського із 20 точок, розташованих в різних зонах міста (рекреаційній, селітебній і промисловій), було обрано 7: 3 – територія біля о. Кривець, 10 – територія 7-ої лікарні, 11 – парк БК Горького, 12 – вулиця Дальня, 17 – територія цементного заводу, 18 – Яр Вовче Гирло (вул. Тритузна), 19 – вул. Інститутська.

Вибір точок відбору проб виконувався, виходячи з їхнього розміщення поблизу основних джерел забруднення, які зображено на рис.1. До рекреаційної зони відносять землі рекреаційного призначення, які використовуються для організації відпочинку населення, туризму та проведення спортивних заходів.

Селітебна територія – землі, призначені для будівництва житлових і громадських будівель, доріг, вулиць, площ у межах міст та селищ міського типу. Вона займає в середньому 50-60% території міста.

До промислової зони відносять цілу ділянку землі, транспортні розв'язки та комунальні комунікації. На цій ділянці можуть бути розташовані збудовані промислові приміщення, або вона може бути порожньою.

За складом добрива розрізняють: мінеральні, органічні, органо-мінеральні, мікробіологічні, зелені.

Задля покращення родючості землі частіше застосовують мінеральні, органо-мінеральні та комплексні мікробіологічні добрива.



Рисунок 1 – Розміщення точок відносно джерел забруднення

Для проведення експерименту в якості мінерального добрива використано карбамід. В якості органо-мінерального використовувалося добриво, яке складалося із 20% мінерального добрива на основі карбаміду і 80% курячого посліду. Добриво умовно названо «Комплекс №1». В складі сухого курячого посліду міститься: 5% азоту, 4% фосфору, 2% калію, 5% кальцію, 2% магнію, решта – органічна речовина, тобто на 1 кг – 50 г азоту, 40 г фосфору, 20 г калію, 50 г кальцію, 20 г магнію. Таке добриво – дуже концентроване, містить макро- і мікроелементи. Для його приготування свіжозібраний курячий послід стерилізували протягом 2 годин при температурі 160-200°C. Після сушіння в процесі стерилізації виявилось, що вміст вологи становив 72%. Готовий курячий послід було розбавлено водою у співвідношенні 1:20 для зручнішого внесення у ґрунт.

У якості мікробіологічного використовувалося добриво, яке базується на ЕМ препараті «Байкал», до якого було додано бактеріальний препарат «Біфідумбактерин» у співвідношенні 5:1, тобто на 1л «Байкалу» доводилося 200 мл «Біфідумбактерину». Добриво отримало умовну назву «Комплекс №2».

ЕМ-препарат «Байкал» – це створений за спеціальною технологією концентрат у вигляді рідини, в якій вирошена велика кількість анабіотичних (корисних) мікроорганізмів, що мешкають в ґрунті: фотосинтезуючі, азотофіксуючі та ін. Взаємодіючи в ґрунті, вони виробляють ферменти і фізіологічно активні речовини, амінокислоти, нуклеїнові кислоти і ін., тим самим покращуючи асиміляцію поживних речовин рослинам, що в свою чергу прискорює ріст і розвиток рослин.

На базі попередньо визначених показників вмісту азотистих компонентів та фосфатів у ґрунтах розраховано необхідну кількість їх додаткового внесення в ґрунти. Для більш наглядного прикладу дані сформовано у табл.1.

Таблиця 1 – Кількість азоту, яку необхідно внести у ґрунт

№ фази	Назва фази	Азот, %	Кількість азоту (N), кг/га						
			3	10	11	12	17	18	19
1	Передпосівна	12	25	25	2	18	23	22	22
2	Кущіння	26	53	54	4	39	50	48	47
3	Вихід в трубку	36	74	74	6	54	69	67	65
4	Колосіння	26	53	54	4	39	50	48	47
Всього		100	205	207	17	149	191	186	179

Задля відновлення геобіоценозу ґрунтів рекомендовано комплекс складових мікробіологічного добрива, який зазначено в табл.2.

Таблиця 2. – Кількість добрива, яку потрібно внести на 1га в залежності від стадії росту пшениці

№ фази	Назва фази	Комплекс №2		Загалом, л
		«Байкал», л	«Біфідумбактерин», л	
1	Передпосівна	4000	8000	12000
2	Кущіння	800	8000	8800
3	Вихід в трубку	800	8000	8800
4	Колосіння	800	8000	8800
Всього		6400	32000	38400

Слід відмітити, що на відміну від мінеральних і органо-мінеральних добрив комплекс мікробіоценозу №2 вноситься в однаковій кількості для всіх зразків землі.

Для проведення фінального експерименту було складено 3 тестові групи: А – добрива не використовувалися; Б – додавалося мінеральне добриво; В – додавалися два комплексних добрива.

У кожену склянку було посаджено насіння озимої пшениці у кількості 5 шт. Для кожного зразка ґрунту бралось по 2 склянки, тобто загальна кількість насіння на 1 зразок кожної групи становила 10 шт. Для більш наглядного прикладу сформовано рис.2.

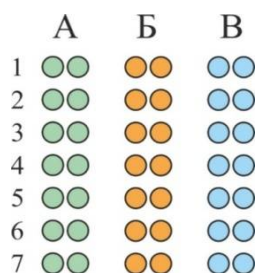


Рисунок 2 – Схематичне зображення групування склянок

Для групи Б мінеральне добриво вносилось: спочатку необхідну кількість карбаміду розчинили у 20 мл води, внесли у ґрунт, добре перемішали, внесли необхідну кількість вапна і ретельно перемішали. Після внесення мінерального добрива декілька днів добре поливали для кращого розповсюдження добрива у ґрунті.

Для групи В добрива вносилося у 2 заходи. Спочатку готувався «Комплекс №1»: сухий курячий послід розводився водою у співвідношенні 1:20, потім до нього додавалися карбамід і вапно. Із отриманої суспензії відбиралася необхідна кількість добрива, розводилася у 20 мл води і вносилося у склянку. Далі ґрунт добре поливався. Після 5 днів почали готувати «Комплекс №2».

Приготування тривало наступним чином: у ємність №1 налили 100 мл води, додали 1 мл ЕМ «Байкал», потім додали 1/4 чайної ложки варення, перемішали, поставили в темне тепле місце, настоювали день. Далі у ємність №2 налили 100 мл води і додали 0,2 г «Біфідумбактерину», перемішали, поставили в темне тепле місце, настоювали день. Далі у ємність №3 відібрали 19 мл розчину з ємності №1 і 37 мл розчину з ємності №2, перемішали. Таким чином приготування «Комплексу №2» зайняло 2 дні. Після приготування добриво вносилося у необхідній кількості в кожену склянку групи В. Процес вирощування пшениці тривав 21 день. Фото зростання пшениці зображено на рис.3.

На основі експериментальних даних (визначення швидкості зростання пшениці) побудовано графічну залежність, яка представлена на рис.4.

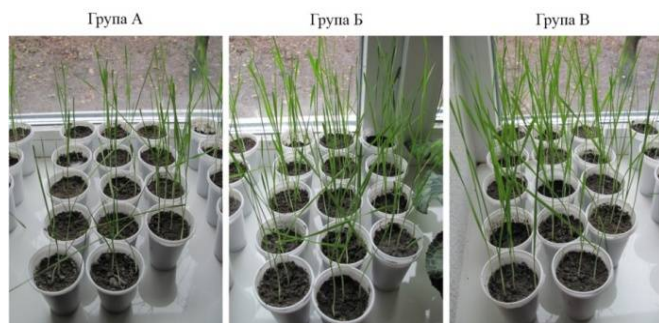


Рисунок 3 – Ріст пшениці

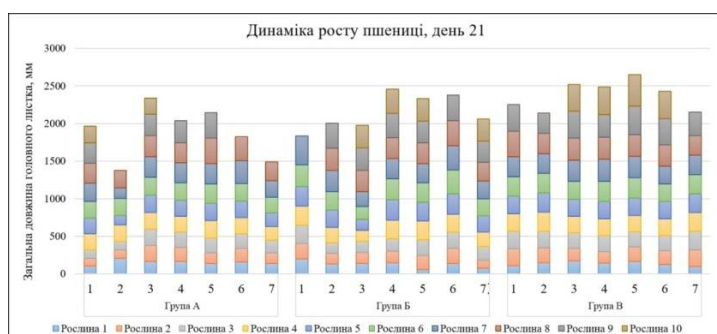


Рисунок 4 – Динаміки росту пшениці

Якщо підсумувати довжину головного листа всіх зразків для конкретної групи, то вийде: А – 13175 мм; Б – 15047 мм; В – 16626 мм.

Якщо групу А прийняти за 100%, то вирощування озимої пшениці на 14% ефективніше разом з мінеральними добривами.

Для групи В ефективність в порівнянні з вирощуванням без добрив підвищена на 26%.

Висновки.

1. Експериментами доведено ефективність застосування комплексного мікробіологічного добрива №1 у порівнянні з мінеральним та органомінеральним добривами.

2. Ріст озимої пшениці з використанням мікробіологічного добрива пришвидшився на 26%, що свідчить про позитивний ефект від практики його використання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Агрохімічний аналіз. Практикум: навч. посіб. / М.М.Городній, В.А.Тобілевич, А.Г.Сердюк, В.П.Каленський; за ред. М.М.Городнього. – К.: Вища школа, 1995. – 319с.
2. Бондар І.В. Основи біотехнології: монографія / Бондар І.В., Гуляєв В.М. – Дніпро-дзержинськ: ДДТУ, 2009. – 444с.

Надійшла до редколегії 02.05.2018.

УДК 628:218

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.180

КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
 ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
 БОНДАРЕНКО С.С., аспірант
 ЛУКОВКІНА Ю.О., студент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

РОЗРОБКА УДОСКОНАЛЕНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ БІОСОРБЕНТУ ТА БІОФЛОКУЛЯНТУ

Вступ. Одним із джерел забруднення, яке призводить до погіршення якості поверхневих вод, питної води й навколишнього середовища, є стічні води, що містять розведені розчини важких металів, нафтопродуктів та біогенних елементів. Слід зазначити, що при традиційних методах їх переробки витрати в 3 рази перевищують вартість універсального методу очищення – біохімічного. Перспективні мікробіологічні методи сорбції іонів металів, біоокислення нафтопродуктів та біогенних елементів є доцільни-

ми майже для усіх промислових міст [1, 2]. Місто Кам'янське відноситься до забруднених міст України, тому актуальним рішенням поставленої проблеми є розробка удосконаленої технології біохімічного очищення міських стічних вод.

Постановка задачі. Метою дослідження є розробка покращеної технології біохімічного очищення стічних вод шляхом використання біосорбенту та біофлокулянту.

Задачі експерименту:

- встановити причини неякісного очищення стічних вод;
- розробити удосконалену технологію очищення стічних вод із застосуванням біофлокулянту та біосорбенту;
- дослідити ефективність використання покращеної технології біохімічного очищення стічних вод.

Результати роботи. За фізико-хімічними методами дослідження якості очищення стічних вод на очисних спорудах м. Кам'янського отримано результати встановлення ефективності їх очистки відповідно до норм ГДК. За результатами експериментів визначено, що норми ГДК порушено відповідно до усіх форм азоту, нафтопродуктів, загального заліза, завислих речовин (табл.1). В ході проведеної наукової роботи з'ясовано, що низька якість очищення стічних вод від біогенних елементів та завислих речовин пов'язана з вторинним забрудненням, яке відбувається внаслідок розкладання біообростань стінок споруд та збільшення чисельності нитчастих бактерій, низької дози активного мулу та перенавантаження міських очисних споруд за фізико-хімічними показниками (висококонтентровані стічні води).

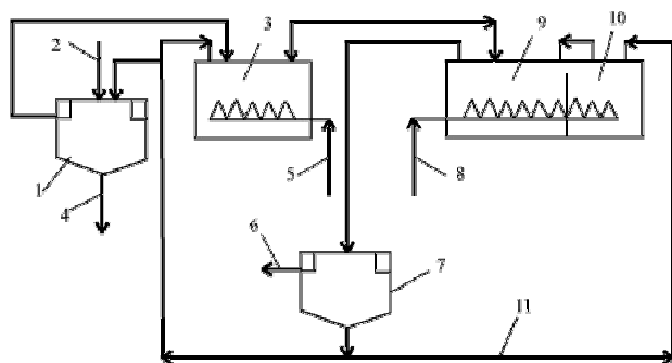
Таблиця 1 – Якість біохімічної очистки стічних вод у місті Кам'янське

Найменування показника	Фактичні концентрації інгредієнтів, мг/дм ³	ГДК культурно-побутового водокористування, мг/дм ³
Азот амонійний	6,60	2,0
Нітрити	3,60	3,3
Нітрати	51,60	45,0
БСК	7,8	6,0
pH	7,0	6,5-8,5
Фосфати	7,50	3,5
Розчинений кисень	6,0	н.м. 4,0
Нафтопродукти	1,0	0,3
ХСК	36,9	40,0
Хлориди	98,2	350,0
Завислі речовини	12,0	7,8
Загальне залізо	1,0	0,3

Технологія очищення складається з наступних етапів:

- механічного очищення (граблі, решітки, первинні відстійники),
- біохімічне очищення (аеротенки та вторинні відстійники),
- знезараження стічних вод в контактних відстійниках хлором.

Схему очищення (інактивованого мулу) наведено на рис.1. В розробленій схемі очищення стічних вод запропоновано прояснену стічну воду з первинного відстійника направляти на очистку в преаератор, де міститься відпрацьований мул з дозою 1,0 г/л,



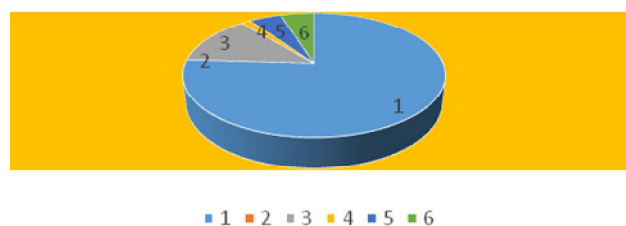
- 1 – первинний відстійник; 2 – вхідні стічні води на очищення; 3 – преаератор; 4 – осад;
5, 8 – повітря; 6 – очищені стічні води;
7 – вторинний відстійник; 9 – аеротенк;
10 – регенератор; 11 – активний мул

Рисунок 1 – Схема установки для біологічного очищення стічних вод

вний мул з дозою 1 г/л. Активний мул в даному випадку виконую функцію біофлокулянту в умовах аерації зі стічною водою. Такий спосіб є ефективним в практиці очищення стічних вод від нафтопродуктів.

Таким чином, у першому первинному відстійнику відбувається осадження часток грубо дисперсних речовин – механічне очищення, а у другому первинному відстійнику – флокуляція забруднюючих речовин та біосорбція важких металів (рис.2, табл.2).

Біоаккумуляція металів активним мулом



- 1 – залізо (2590), 2 – кадмій (1,7),
3 – марганець (440), 4 – мідь(48),
5 – кобальт (160), 6 – цинк (170)

Рисунок 2 – Біоаккумуляція металів активним мулом, мг/кг

тійника суміш води й мулу без подачі повітря послідовно надходить у нижню камеру для осадження мулу. За 1-1,5 години відбувається нагромадження мулу на дні. Очищена від металів та нафтопродуктів стічна вода надходить в аеротенки, де відбувається очищення стоків від органічних речовин. Ущільнений мул з днища первинного відстійника збирається, де замикається із трубопроводом, що відводить мул на мулові майданчики для висушування.

котрий виконує функцію біосорбенту. Біосорбент – термічно оброблений відпрацьований мул, який інактивується високою температурою повітря, котра становить 70⁰С. Мета інактивації мулу полягає у втрачання захисних функцій мембрани клітин біоценозу, завдяки чому вдається підвищити сорбційні властивості біоценозу щодо важких металів та нафтопродуктів. Для очисних споруд, в яких передбачено 2 первинних відстійники, пропонується використовувати відстійник 1 у якості преаератора задля уникнення додаткових матеріальних витрат. В преаератор рекомендовано подавати разом із біосорбентом акти-

У виробничих умовах активний мул насосом подається з резервуара активного мулу об'ємом 200-250 м³/год. у розподільний лоток первинного відстійника, куди задля кращого контакту активного мулу й води, а також підвищення сорбційних і флокулюючих властивостей рекомендовано подавати повітря об'ємом 1 м³/м³ води. У двох перших камерах первинного відстійника стічна вода, біофлокулянт та біосорбент контактують на протязі 2 годин. Експериментами доведено – це оптимальний час контакту біосорбенту та біофлокулянту з водою.

Із другої камери первинного від-

Таблиця 2 – Ефективність біоаккумуляції металів інактивованим мулом, мг/кг

Назва металу	Концентрація біоаккумуляції металів інактивованим мулом, мг/кг
Залізо	10322
Кадмій	3,9
Марганець	1086
Мідь	140
Кобальт	478
Цинк	419

Після випробування запропонованої схеми очищення стічних вод на лабораторній установці проведено визначення ступеня їх очистки в преаeratorі за показниками, які мали відхилення від норм ГДК, а саме: азот амонійний, фосфати, нафтопродукти та загальне залізо. Результати експериментів відображено в табл.3, в якій представлено дані щодо ефективності застосування запропонованої технології.

Таблиця 3 – Ефективність очищення стічних вод в преаeratorі

Найменування показника	Фактичні концентрації інгредієнтів після очищення в первинному відстійнику, мг/дм ³	Фактичні концентрації інгредієнтів після очищення в преаeratorі, мг/дм ³
Азот амонійний	30	20,60
Фосфати	15	10,5
Розчинений кисень	0,6	1,9
Нафтопродукти	4,2	1,0
Загальне залізо	4,0	1,3

Результати досліджень свідчать про збільшення ефективності очищення стічних вод запропонованим методом на 30%.

Шляхом застосування атомно-абсорбційного методу визначення ступеня біосорбційних властивостей мулу на спектрометрі С-115 М1 проведено дослідження рівня акумуляції металів активним та інактивованим мулом. Принцип метода засновано на здатності вільних атомів певних елементів, які утворюються у полум'ї при введенні в нього аналізованих розчинів, селективно поглинати резонансні випромінювання, визначені для кожного елемента довжиною хвилі.

Аналізуючи результати досліджень біоаккумуляючих властивостей мулу, які представлені у вигляді колоутворюючих діаграм, встановлено, що завдяки термічній обробці мулу відбувається збільшення біоаккумуляційних властивостей у 3-4 рази відповідно до показників акумуляції металів активним мулом. Цей факт пояснюється відсутністю захисних властивостей мембрани в інактивованих клітинах.

Висновки.

1. Встановлено суттєві порушення в системі очистки стічних вод на прикладі очисних споруд м. Кам'янського, які спричинені моральним старінням споруд і потребують їх удосконалення.

2. Ефективність очистки стічних вод за основними фізико-хімічними показниками: біогенні елементи, загальне залізо, нафтопродукти та завислі речовини не відповідає встановленим нормам ГДК, що робить актуальним питання вдосконалення біохімічного очищення стічних вод.

3. Для вирішення поставленої проблеми розроблено удосконалену схему очищення стічних вод, котра включає в себе застосування біофлокулянту та біосорбенту в умовах аерації, яку можливо впровадити в діючі споруди.

4. Доведено ефективність біоакумулюючої дії інактивованого мулу по відношенню до важких металів, таких як залізо, кадмій, марганець, мідь, кобальт та цинк.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бирюков В.В. Основы промышленной биотехнологии / Бирюков В.В. – М.: КолосС Химия, 2004. – 296с.
2. Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод / Волошин М.Д., Щербак О.Л., Черненко Я.М., Корнієнко І.М. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 230с.

Надійшла до редколегії 02.05.2018.

УДК 631.4+624.131.4

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.181

ПКАРЕНЯ Д.С., д.г.н., професор
БОГИНЯ О.С., аспірант
ПОЛЩУКОВА В.М., магістр
МАКСИМОВА Н.М., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське
Дніпровський державний аграрно-економічний університет

РЕЧОВИННИЙ СКЛАД ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ РОЗЧИЩЕНОЇ МАЛОЇ РІЧКИ

Вступ. Інтенсивна господарська діяльність людини у басейнах річок призвела до стрімкого погіршення стану навколорічкових та водних екосистем. Особливо гостро ця проблема стоїть для малих річок України, що зазнають значного антропогенного впливу. Програмою оздоровлення малих річок України [1] передбачено низку заходів для покращення їх екологічного стану, в тому числі розчистка русел річок для відновлення природної течії. Після днопоглиблювальних робіт утворюються донні відкладення, які представляють собою алювій у вигляді піску різного складу та органічної речовини – мулу. Ці відкладення здатні накопичувати різноманітні забруднюючі речовини, зокрема важкі метали. Проте, незважаючи на можливу екологічну небезпеку, вони складуються у відвали по берегам рік, у більшості випадків – поблизу земель сільськогосподарського призначення, присадибних ділянок, городів. В цих відвалах відбуваються процеси осушення мулу за рахунок фільтрації, змінюється хімічний склад, можлива міграція хімічних елементів в ґрунти. Ці процеси мало досліджені та потребують уваги в зв'язку з тим, що такі донні відкладення можуть виступати вторинним джерелом забруднення навколишнього середовища.

Постановка задачі. Розглянемо речовинний склад донних відкладів та їх відвалів на прикладі р. Мокра Сура. Ця річка має довжину 138 км і є правою притокою р. Дніпро. За проектом розчистка русла мала проводитись на відрізку 9 км від с. Братське до с. Новоолександрівка (Дніпропетровська область). За даними [2] днопоглиблювальні роботи проводились в два етапи: в 2013 р. та в 2015 р.; їх метою було збільшення мінімальної глибини та корисного об'єму русла, поліпшення пропуску паводків і точності, а також зниження рівня ґрунтових вод на 0,5-1,0 м. Після цих робіт на право-

му березі річки Мокра Сура виникли два відвали. З метою вивчення впливу складованих донних відкладень на прилеглі землі сільськогосподарського призначення колективом дослідників [2] відібрані проби з десяти точок (рис.1).

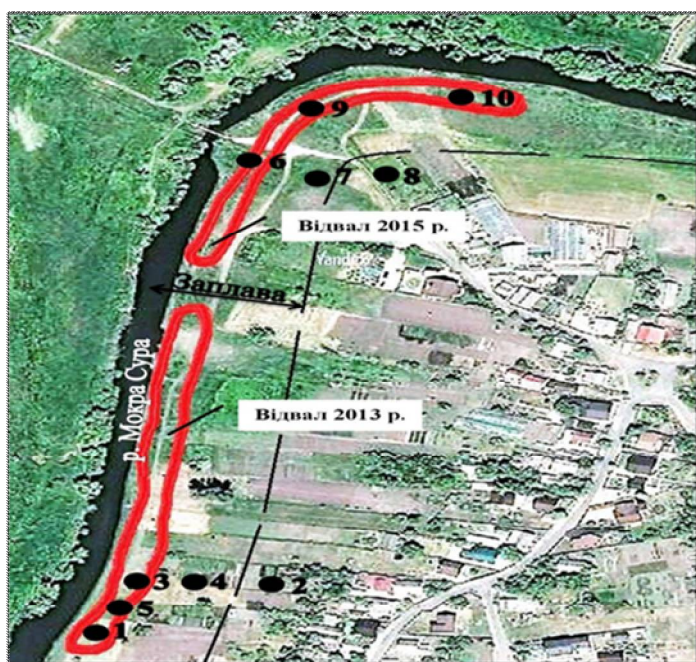


Рисунок 1 – Фотосхема відбору проб донних відкладів р. Мокра Сура: ●10– точка відбору проби за даними [2]. Джерело фотографії – інтернет портал GoogleMaps [3]

матеріал ретельно перемішували, квартували 3-4 рази, після цього відбиралася наважка 10 г та озолялася в фарфорових тиглях у муфельній печі при температурі 600°C протягом 40 хвилин. Після охолодження в ексикаторі тиглі з матеріалом зважувалися та за різницею мас розраховувалася кількість органічної речовини.



Рисунок 2 – Наважка озоленої проби, підготована до аналізу на рентгенофлуоресцентному спектрометрі ElvaX

Точки №1, №3 та №5 розташовані у відвалі, сформованому в 2013 році, а точки №4 та №2 – в оточуючих його ґрунтах. У відвалі, сформованому в 2015 році, знаходяться точки №6, №9 та №10, а в оточуючих ґрунтах – точки №7 та №8.

Відібрані проби представляють собою вологу ґрунтоподібну масу від темно-сірого до чорного кольору. Для оцінки їх речовинного складу проведені дослідження з визначення вмісту органічної речовини в аналізованих ґрунтах та донному мулі, мінерального складу озолених проб та їх хімічного складу.

Методика визначення органічної речовини в пробах наступна: проби висушували в сушильній шафі при $t = 90-101^{\circ}\text{C}$ до сухого стану. Потім

Мінеральний склад вивчався за допомогою мікроскопа МСБ-2 на озолених пробах. Дослідження проводилися в лабораторії кафедри екології та охорони навколишнього середовища Дніпровського державного технічного університету.

Вміст хімічних елементів визначався на озолених пробах у наважці вагою приблизно 3 г (рис.2) за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на спектрометрі ElvaX в сертифікованій лабораторії одного з підприємств міста.

В основу методу покладено збір та аналіз спектру, що отримується після збудження характеристичного рентгенівського випромінювання, яке виникає при переході атома із збудженого в основний стан. Атоми різних елементів випускають фотони зі строго визначеними енергіями, вимірявши які можна визначити якісний елементний склад. Для вимірювання кількості елемента реєструється інтенсивність випромінювання з певною енергією [4]. Застосована методика дослідження дозволила отримати об'єктивні дані щодо речовинного складу проб.

Результати роботи. Відомості про вміст органічної речовини в пробах наведено у табл.1. Аналіз даних показує, що в донному мулі доля органічної речовини в цілому вища, ніж у прилеглих ґрунтах, що свідчить про високу забрудненість річки та підвищену евтрофікацію водойм (табл.1).

Таблиця 1 – Вміст органічної речовини в ґрунтах та донному мулі

Склад проби	Рік формування відвалу	№ з/п	Маса тигля з пробою, г		Втрата маси, г	Доля органічної речовини, %
			до озолення, г	після озолення, г		
Мул з відвалів	2013	1	31,48	30,74	0,74	2,35
		3	30,47	29,77	0,70	2,30
		5	31,12	30,20	0,92	2,97
	2015	6	29,62	28,98	0,64	2,16
		9	29,00	28,36	0,64	2,21
		10	34,01	33,20	0,81	2,38
Ґрунт	2013	2	29,89	29,22	0,67	2,24
		4	30,60	29,99	0,61	1,99
	2015	7	32,20	31,71	0,49	1,52
		8	29,62	28,92	0,70	2,36

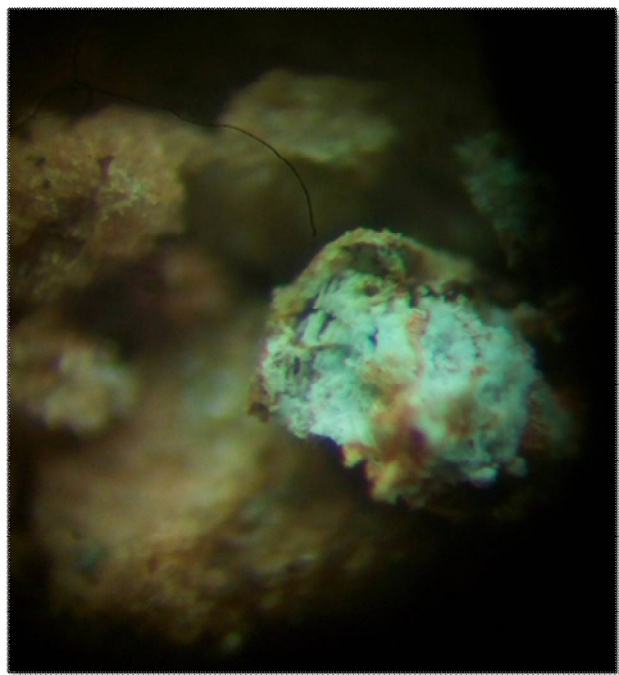


Рисунок 3 – Дрібні зерна каолініту в річному піску: проба №1, муловий відвал, збільшення 100^x

Вивчення мінерального складу озоленого мулу під мікроскопом показало, що він складається як з неорганічної складової, так і з решток органічної речовини.

В пробах з відвалів мулу усюди присутні зерна кварцу обкатаної форми, притаманні алювіальним піскам. Крім того, встановлено органічні обкатані зерна металу, шламового скла червоно-зеленого кольору та уламків гранату типу піроп-альмандин. Помітно, що доля золи з органічної речовини змінюється в залежності від її вмісту. Так, проба №1 (мул з відвалу) представлена дрібнозернистим піском с домішками каолініту та альбіту (рис.3).

Проба № 3 (мул з відвалу) також представлена піском річковим, дрібнозернистим з незначною кількістю (3-5%) обкатаних зерен кварцу.

Дуже рідко зустрічаються обвуглецьовані залишки органічної речовини.

Проба № 5 (мул з відвалу) містить дуже дрібнозернистий пісок з великою кількістю глинистих компонентів, які спеклися в щільні грудочки. Обкатаних уламків кварцу практично немає. Присутні зерна гіпсу. Це більш мулиста проба.

Проба № 6 (мул з відвалу) складається з дрібнозернистого кварцового піску з незначною кількістю обкатаних зерен кварцу і обвуглецьованими до стану бурого вугілля залишками органічної речовини. Також зустрічаються скловаті уламки незрозумілого походження (або це смола, або шлак), буре вугілля, залізні обко-

тиші.

Проба № 9 (мул з відвалу) містить кварц, гіпс, глауконіт, гранат, залишки черепашок молюсків (рис.4).

У пробі № 10 (мул з відвалу) встановлена наявність сірого та чорного (моріон) кварцу (рис.5), гранату, магнетиту, глауконіту, слюди, мусковіту, гіпсу (рис.6).

Озолені проби ґрунту під мікроскопом виглядають інакше. Тут встановлюється підвищена до 65-70% доля золи, уламків гіпсу-ангідриду чи каоліну та усього 10-15% кварцових зерен.

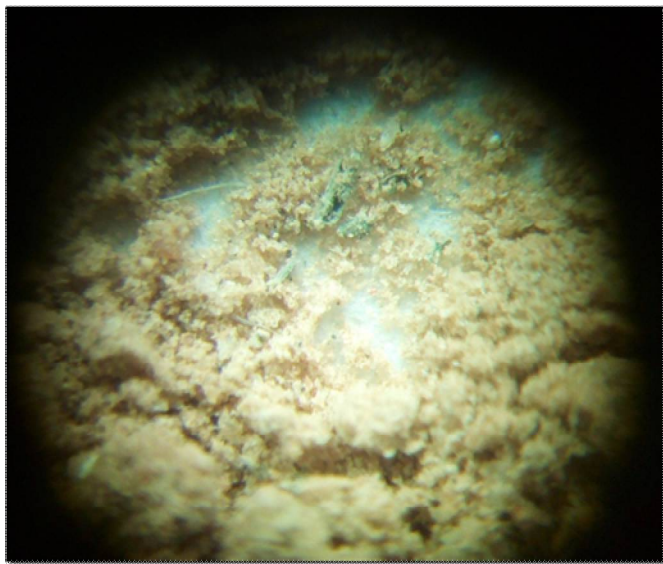


Рисунок 4 – Залишки черепашок молюсків в річковому піску: проба №9, муловий відвал, збільшення 28^x

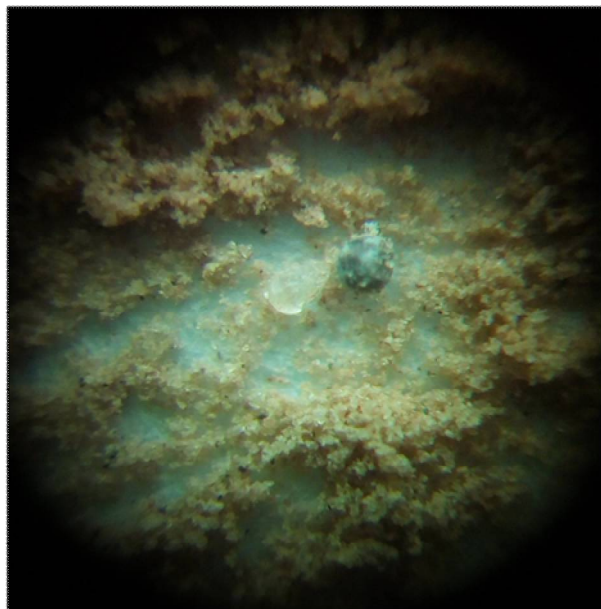


Рисунок 5 – Зерна чорного кварцу в дрібнозернистому річковому піску: проба № 10, муловий відвал, збільшення 28^x

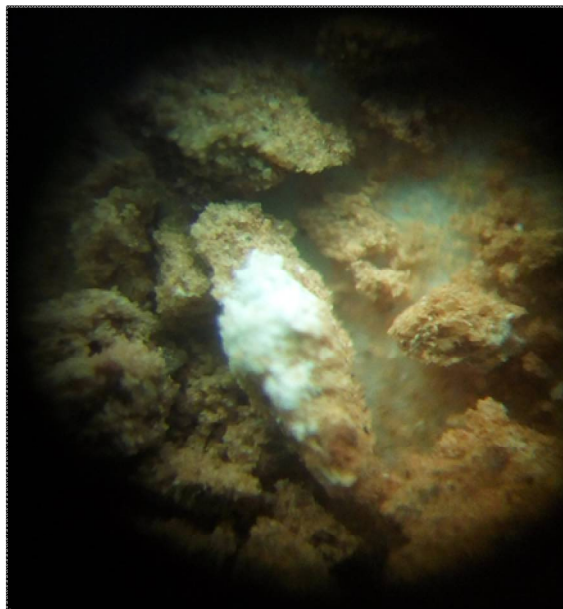


Рисунок 6 – Зерна гіпсу в дрібнозернистому річковому піску: проба № 10, муловий відвал, збільшення 28^x

Результати визначення вмісту хімічних елементів в пробах методом рентгенофлуоресцентного аналізу наведено в табл.2.

Таблиця 2 – Елементний склад донних відкладень та ґрунту

Хімічні елементи та їх вміст, мг/кг	Мул з відвалів, рік формування, номери проб						Ґрунт біля відвалів, рік відбору та номери проб				ГДК, мг/кг
	2013 р.			2015 р.			2013 р.		2015 р.		
	1	3	5	6	9	10	2	4	7	8	
Si	240250	226270	192030	312580	201510	270980	196190	250110	321740	215740	-
S	90	90	180	90	160	170	160	150	0	40	16
K	302340	307750	275170	283540	244480	261940	250150	314820	253920	227320	-
Ca	357470	357720	425280	295550	442830	357600	446440	308770	321420	430880	-
Ti	15650	18100	15710	13240	15220	13600	15510	14120	10770	10870	-
Cr	200	430	260	300	340	250	470	690	0	0	6
Mn	650	890	1450	540	830	480	720	470	570	1150	-
Fe	75460	81150	83770	60050	67050	57140	83510	101870	49220	73730	-
Ni	50	50	160	0	90	70	60	170	80	0	4
Cu	80	100	140	100	140	100	200	560	160	90	3
Cd	0	0	0	440	460	460	0	0	470	420	-
Zn	380	400	600	200	390	280	350	1290	0	130	23
Rb	480	500	480	310	370	330	450	350	210	390	-
Sr	780	820	850	540	750	580	730	670	410	660	-
Y	140	140	110	100	80	90	120	90	60	90	-
Zr	3190	2700	2280	235	2660	2240	2240	2130	1400	1870	-
Nb	60	60	40	30	0	40	50	0	0	30	-
Ag	1570	1560	1440	1340	1400	1120	1440	1900	1150	1200	-
Eu	1080	1200	0	0	0	0	1110	1780	0	0	-
Re	60	60	60	50	60	40	60	60	40	70	-
Al	0	0	0	28580	21120	32270	0	0	38380	35070	-
Cl	0	0	0	90	60	240	0	0	0	250	-

Примітки: 1. ГДК – гранично допустима концентрація хімічних елементів в ґрунті, за [5];
2. Прочерк – ГДК елемента не нормується.

З табл.2 видно, що ті хімічні елементи, які підлягають нормуванню згідно з чинним законодавством України, значно перевищують гранично допустимі концентрації. Вагомих відмінностей між даними, отриманими в ході аналізу проб, відібраних з відвалів, сформованих в різні роки, не спостерігається, в той же час можна побачити, що забруднювачі мігрують до оточуючих ґрунтів.

Такий рівень забруднення може бути пояснений тим, що біля першого відвалу в р. Мокра Сура впадає притока, куди скидають стічні води ряд промислових підприємств Дніпропетровської області. При зіткненні двох потоків швидкість течії сповіль-

нюється, і з води починають випадати в осад забруднювачі, які адсорбуються муловими донними відкладеннями.

Висновки. Проведені дослідження показують, що донні відкладення р. Мокра Сура містять підвищену кількість органічної речовини, що могло б бути сприятливим для поліпшення якості ґрунтів, але вони забруднені токсичними речовинами переважно у розчинній формі, що може призвести до погіршення природних властивостей ґрунтів.

Отримані результати свідчать, що матеріал відвалів може бути джерелом вторинного забруднення річки та оточуючих ґрунтів, тому його не можна залишати на березі. Його також не можна використовувати в якості добрив або субстрату для цілей сільського господарства. Він має бути утилізований іншими способами.

Наведені дані показують, що необхідно проводити детальні дослідження донних відкладів, що утворюються під час днопоглиблювальних робіт, і лише після цього приймати рішення щодо подальшого їх використання. Також доцільно провести групування малих річок за складом донних відкладень з встановленням ступеня їх екологічної небезпеки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року» // Режим доступу – http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/T124836.html.
2. Вплив відвалів донних відкладень на ґрунти прилеглих територій / О.В.Орлінська, В.В.Любченко, М.Л.Любченко, Т.І.Ткачук // Сучасний стан та перспективи розвитку водного господарства: міжнар. наук-практ. конф., 19-20 травня 2016 р.: матеріали. – Дніпропетровськ: Вид-во «Свідлер А.Л.», 2016. – С.55-57.
3. Інтернет портал Google Map // Режим доступу: <https://www.google.com/maps/place/c.+Новоалександровка/@48.3525516,34.9913202,840m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x40dbfa6eb9ca817f:0x536b79a415656bbe!8m2!3d48.342691!4d35.025775?hl=ru-RU>.
4. Офіційний сайт компанії «ELVATECH» // Режим доступу: <https://www.elvatech.com/en>.
5. Гранично допустимі концентрації хімічних речовин у ґрунті (ГДК) // Режим доступу: <http://www.expert-ua.info/document/archivevq/law5rgtth.htm>.

Надійшла до редколегії 06.03.2018.