

УДК 661.15

С. Л. Фукс, С. А. Ганичев

ПОЛУЧЕНИЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье рассматривались возможности получения биорганоминерального удобрения (БОМУ) и его дальнейшего применения в сельском хозяйстве из отходов различных производств. Для этого были опробованы отходы химических производств (гидролизного лигнина и карбоната кальция), также навоза свиного комплекса для получения БОМУ с высоким содержанием азота и фосфора. Были изучены различные характеристики водных вытяжек компонентов БОМУ, в том числе навоза свиного комплекса, накапливаемого в бункере и смесей навоза с лигнином, мелом и почвой. Экспериментально установлены кислотность, количество взвешенных веществ и ионный состав водных вытяжек смесей, а также количество гумуса в почве. При использовании состава почв, содержащих БОМУ, изучалась всхожесть семян горчицы белой, изучался рост и развитие растений. Показано, что наибольшее влияние на рост надземной части растений оказывает выращивание растений в почве, содержащей навоз.

Ключевые слова: твердые отходы, навоз, карбонат кальция, лигнин, биорганоминеральное удобрение, сточные воды.

Многотоннажные неорганические отходы химических производств имеют высокий экономический и экологический потенциал. Он обусловлен как составом отходов, так и их неразрывной связью с природными объектами. Так, например, на заводе по производству минеральных удобрений при вскрытии апатитов фосфорной или серной кислотой (ОАО «ЗМУ КЧХК»), в результате чего образуется высококачественный отход карбонат кальция, который может быть использован в строительных производствах взамен природного камня известняка. Биохимические производства образуют большие количества гидролизного лигнина (ГЛ), который востребован как компонент некоторых

лекарств («Лактофильтрум», «Полифан» и др.) [1]. Карбонат кальция химического синтеза – отход при производстве азофоски представляет собой практически чистый CaCO_3 , отличающийся от природного мела более благоприятными физико-механическими свойствами (не гигроскопичен, влажность не более 2%, с тонким гранулометрическим составом). Из токсичных соединений карбонат кальция химического синтеза содержит в среднем 1,5% стабильного нерадиоактивного стронция и до 0,3% фтора. Вследствие высокого содержания CaCO_3 соотношение «кальций: стронций» в карбонате кальция химического синтеза почти такое же, как в дерново-подзолистых почвах 30 – 40: 1, что подтверждает возможность применения этого отхода в качестве известкового удобрения [2].

На Кировский биохимический завод (КБХЗ) в результате гидролиза древесины образуется ГЛ, основной трудностью утилизации которого является изменчивость, обусловленная различным составом сырья, условиями его транспортировки, технологии получения [3].

Несмотря на то, что ГЛ востребован в медицине и других производства (например, в качестве фильтрующего материала) он, по-прежнему, остается одним из видов некалорийных топлив, применяемых в утилизационных котлах.

Особое место занимают органические составляющие животноводства и птицеводства – это навоз и сточные воды от промывок помещений. Сточные воды очищаются по известной технологии [2] после чего осветленные сточные воды поступают в оборот, а твердые отходы – на хранение на иловых площадках. Навоз является смесью химически стойких компонентов, содержащих кислые продукты. В силу экологической опасности навоз не передается потребителю. Избыток азота в навозе является токсичным при потреблении растениями, причем у навоза невысокая теплоотдача, что отрицательно сказывается на корневой системе. Особо опасными следует считать присутствие во увлажненном навозе группировок патогенных микробов и организмов – паразитов, таких как гельминты (плоские и круглые),

амебы, нематоды. В связи с этим его накапливают на огороженных охраняемых территориях и впоследствии утилизируют путем сжигания. Совместное использование твердых отходов животноводческого комплекса, гидролизного производства и минеральных удобрений может дать положительный эффект.

Переработка жидких и твердых отходов представляет сложную техническую задачу ввиду их химического и физического разнообразия. В последние годы наметились определенные приемы совместной переработки этих отходов. Однако используемые в настоящее время технологии несовершенны и требуют новых решений, защищающих окружающую среду от вредных примесей.

Ранее нами было получено БОМУ, состоящее из смеси мела, лигнина и гумуса [3]. Полученное удобрение имеет недостатки, обусловленные невысоким соотношением N : P : K. Навоз представляет компонент, позволяющий увеличить количество азота и фосфора в БОМУ.

Актуальность данной работы заключается в определении оптимального соотношения всех перечисленных отходов при получении нового БОМУ.

Целью данной работы являлась разработка технологии совместной утилизации отходов сельского хозяйства, биотехнологии, химических производств.

Навоз свинокомплекса, накапливаемый в бункере, отбирался в виде представительной пробы, взвешивался и высушивался в термостате до постоянной массы. Также осуществлялось для других компонентов – ГЛ и карбоната кальция. Из полученных ингредиентов составляли композиции, в которых определяли следующие показатели:

Для водных вытяжек:

– содержание взвесей и сухого остатка по методике, приведенной в литературе [9];

– измерение рН потенциометрическим методом, согласно ПНД Ф. 14.1:2:3:4.121-97 [10];

– содержание солей (хлориды, кальций-магний), щелочность, общая и свободная кислотность – титриметрический [11];

– содержание тяжелых металлов (железа), сульфатов, фосфатов – спектрофотометрический, нитрат-ионов – потенциометрический [11].

Для проб почв:

– измерение pH потенциометрическим методом, согласно ПНД Ф. 14.1:2:3:4.121-97 [10];

– обменная и гидролитическая кислотность почвы, содержание обменного кальция и магния – титриметрический [11];

– влагоемкость, влагосодержание, содержание гумуса – по методикам, приведенным в литературе [12];

– всхожесть и прорастание семян. В 4 пластиковых стаканчика насыпали по 300 г земли с добавлением сухих смесей соответственно: 25 г навоза; 25 г навоза и мела; 25 г смеси навоза и лигнина; контрольный – без добавок. В каждом стаканчике землю увлажняли дистиллированной водой объемом 50 мл каждый день. Землю после полива размешали до получения комковатой массы и засеяли по 10 семян горчицы белой в каждый стаканчик. В течение 4 недель наблюдали за ростом растения и измеряли высоту подземной части.

На основе свиного навоза были получены 3 смеси с добавлением различных компонентов, а также водные вытяжки, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав исследуемых смесей и водных вытяжек

Вид компонента (смеси)	Состав, г	
	Смеси отходов	Водной вытяжки
Почва	300,0	–
Навоз	100,0	10,0
Вода	0	490,0
Почва	300,0	-
Навоз	25,0	10,0
Вода	0	490,0
Почва	300,0	-
Навоз	12,5	5,0

Химические науки

Лигнин	12,5	5,0
Вода	0	490
Почва	300,0	-
Навоз	12,5	5,0
Мел	12,5	5,0
Вода	0	490

Физические характеристики смесей. Определялись влагоемкость и влагосодержание. Результаты измерений и расчетов приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Влагосодержание смесей (после 6 ч сушки)

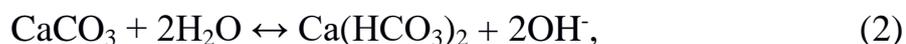
Смесь	Масса смеси, г		Влажность смеси, %
	сырой	сухой	
Почва + навоз	100,70	67,81	48,50
Почва + навоз + мел	200,58	127,41	58,21
Почва + навоз + лигнин	203,85	178,59	14,14
Почва	20,07	15,00	33,80
Навоз	20,09	10,89	84,48

Таблица 3

Влагоемкости смесей (после 3 ч контакта с водой)

Смесь	Масса смеси, г		Влагоемкость смеси, %
	сухой смеси,	содержащей влагу	
Почва	10,00	52,48	40,74
Навоз		61,58	39,72
Почва + навоз		63,53	60,42
Почва + навоз + мел		65,15	83,42
Почва + навоз + лигнин		60,59	31,14

Из таблиц 2 и 3 видно, что наибольшей влажностью и влагоемкостью обладает почва с добавлением навоза и мела, что обусловлено поглощением воды мелом в соответствии с обратимыми химическими реакциями:



причем равновесие может смещаться в сторону необратимой реакции, взаимодействуя с ионом аммония NH_4^+ , присутствующим в навозе, с образованием растворимого гидрокарбоната кальция.

Химические характеристики смесей. Кислотность среды (рН) определялась в каждой пробе анализируемой вытяжки. Результаты измерений представлены в таблице 4.

Таблица 4

Кислотность почвы и её смесей

Компонент	рН	Общая кислотность, ммоль – экв/л	Общая щелочность, ммоль – экв/л	Ж _о , мг – экв/дм ³
Почва	5,9	–	–	–
Навоз	8,7	0,5	4,8	2,0
Смесь почва + навоз	6,3	–	–	–
Смесь почва + навоз + мел	7,9	0,4	2,6	3,2
Смесь почва + навоз + лигнин	6,4	0,4	0,3	2,8

Из таблицы видно, что все анализируемые пробы имеют величину рН в диапазоне 5,9 – 8,7, причем пробы компостированного навоза и смеси почвы с навозом и мелом имеют слабощелочную среду по причине аммонификации, смеси почва + навоз и почва + навоз + лигнин – нейтральную (лигнин содержит примеси серы, кремния, тем самым нейтрализуя слабощелочную реакцию), а почва без добавок – слабокислую.

Обменная и гидролитическая кислотность пробы почвы составила соответственно 2 и 7, 3 ммоль/100 г почвы. Содержание обменного кальция и

обменного магния: 4 ммоль/100 г почвы и 3 ммоль/100 г почвы соответственно. Нитрат-ионы не были обнаружены.

Содержание гумуса в образце почвы составил 2,88%, что соответствует подзолистым типам почвы [12].

Приготовление водных вытяжек смесей с добавками осуществлялось следующим образом: брали навески по 10,00 г сухих смесей навоза, навоза и мела, навоза и лигнина, после чего растворяли их дистиллированной водой.

Анализ водных вытяжек исследуемых смесей представлен в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

Содержание взвешенных веществ ($C_{\text{взв}}$) и сухого остатка ($C_{\text{сух.ост.}}$)

Определяемый параметр	Проба воды, содержащая компоненты		
	Навоза	Навоза и мела	Навоза и лигнина
$C_{\text{взв}}$, мг/л (ПДК _{к.б.} = 0,75 мг/л, ПДК _{р.х.} = 0,25 мг/л)	6,32	3,19	10,91
$C_{\text{сух.ост.}}$, мг/л (ПДК _{сух.ост.} = 1000 мг/л)	21,63	18,69	26,58
$C_{\text{общ}} = C_{\text{взв}} + C_{\text{сух.ост.}}$, мг/л	27,95	21,88	37,49

Таблица 6

Ионный состав водных вытяжек смесей

Смесь	$C_{\text{NO}_3^-}$, мг/л (ПДК _{к.б.} = 45 мг/л, ПДК _{р.х.} = 40 мг/л)	$C_{\text{PO}_4^{3-}}$, мг/л, ПДК _{р.х.} = 0,2 мг/л	$C_{\text{Пф}}$, мг/л (ПДК _{к.б.} = 3,5 мг/л)	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$, мг/л (ПДК _{р.х.} = 100 мг/л)	$C_{\text{Fe}^{3+}}$, мг/л (ПДК _{к.б.} = 0,3 мг/л, ПДК _{р.х.} = 0,1 мг/л)
Навоз	2,56	13,8	5,0	25,0	0,85
Навоз + мел	5,51	2,5	0,0	12,0	0,20
Навоз + лигнин	4,91	16,6	0,0	58,0	0,90

Как видно из таблицы, навоз имеет среднее насыщение по ионному составу. Для смеси навоза и мела содержание сульфатов, а также ионов железа минимально, а для смеси навоза и лигнина, в отличие от предыдущих смесей, наблюдаем максимальное содержание как по ионам NO_3^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , так и по ионам железа. Это обуславливается тем, что в лигнине могут присутствовать примеси элементной серы. Во всех трех смесях содержание хлорид-ионов не было обнаружено. Содержание нитрат-ионов, сульфат-ионов во всех вытяжках находится в пределах нормы ПДК_{к.б.} и ПДК_{р.х.}, однако по содержанию фосфатов и полифосфатов (для навоза) наблюдалось значительное превышение нормативов. Содержание ионов железа в пробах также было превышено по ПДК_{к.б.} (кроме смеси навоза и мела) и ПДК_{р.х.} [13], [14].

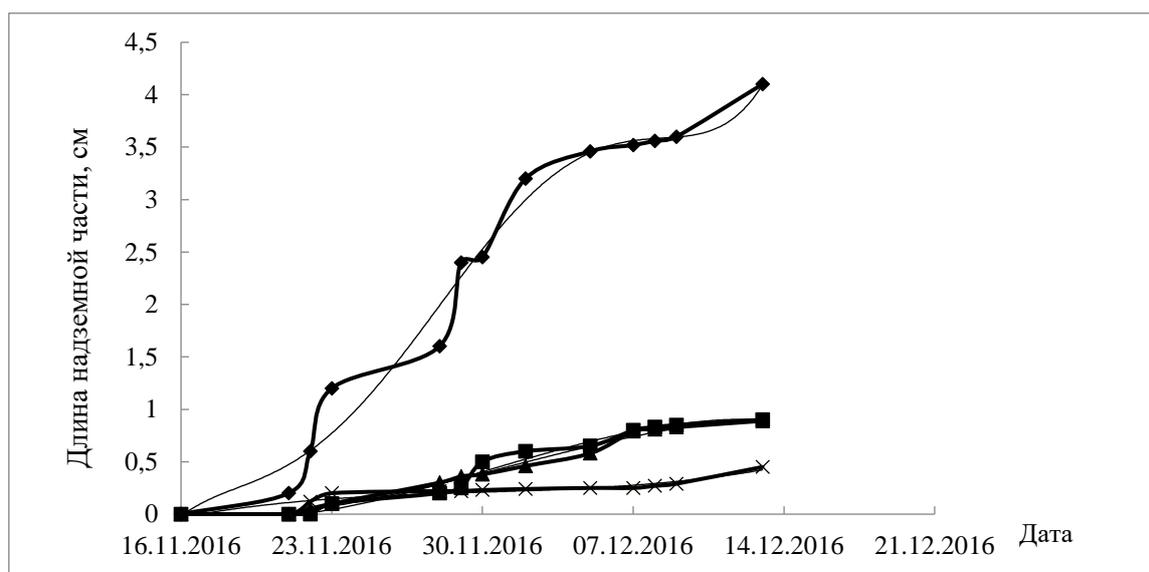
Определение всхожести семян горчицы белой (лат. *Sinapis alba*) производилось после проращивания растения в почве с различными добавками в течение четырех недель.

По всхожести в отличие от остальных исследуемых образцов значительно превосходит образец с добавлением навоза (90%), на втором месте – образец с добавлением смеси навоза и лигнина (30%), менее всего наблюдалась всхожесть в образцах с добавками навоза и мела и контрольном (20%).

После определения всхожести семян были изучены рост и развитие растения горчицы белой. Замеры высоты надземной части растения проводились ежедневно.

На рисунке 1 представлена зависимость длины надземной части растения от времени проращивания семян горчицы.

Как видно из рисунка, в течение четырех недель эксперимента длина надземной части растения горчицы, выращенной в почве, содержащей добавку навоза, значительно увеличивается, по сравнению с остальными опытами. Для контрольного образца наблюдаем замедление роста надземной части. Это может быть связано с недостатком насыщения органическим веществом почвы, изменениями условий внешней среды (снижение температуры, недостаточное освещение и т.д.).



- ◆ – Смесь почвы и навоза; ■ – Смесь почвы, навоза и мела;
 ▲ – Смесь почвы, навоза и лигнина; × – Контрольный образец

Рис. 1 Зависимость длины надземной части растения от времени выращивания

Как видно из рисунка, в течение четырех недель эксперимента длина надземной части растения горчицы, выращенной в почве, содержащей добавку навоза, значительно увеличивается, по сравнению с остальными опытами. Для контрольного образца наблюдаем замедление роста надземной части. Это может быть связано с недостатком насыщения органическим веществом почвы, изменениями условий внешней среды (снижение температуры, недостаточное освещение и т.д.).

Последним этапом проведено определение массы корней и надземной части выращенного растения. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

Сырая масса, длина надземной части и корней растения

Компоненты БОМУ	Масса всего растения, г	Средняя длина, см	
		надземной части	корней
Навоз	0,32	5,76	0,87
Навоз + мел	0,05	4,70	0,60
Навоз + лигнин	0,05	3,37	0,37
Контроль	0,04	2,95	0,30

Из таблицы видно, что наибольшей массой, длиной надземной части и корней обладает растение, выращенное в почве с добавлением навоза. Массы растений, выращенных в почве в присутствии смесей «навоз + мел» и «навоз + лигнин» одинаковы, однако надземная часть и корневая система у смеси навоза и мела длиннее, по сравнению со смесью навоза и лигнина. В контрольном опыте все параметры, определенные в таблице 8, минимальны, по сравнению с тремя вышеперечисленными. Причиной тому может послужить недостаточное содержание в исследуемой среде органического вещества (например, гумуса, азота и др.).

Таким образом, увеличение концентрации навоза в почву при выращивании растений приводит к повышению массы, урожайности и размеров растений, а добавка карбоната кальция – неплохой раскислитель и регулятор кислотности для почвы. Основным продуктом разложения лигнина – гумус, необходимый для плодородия почв.

Рекомендуется использовать исследуемые добавки для введения незначительного количества азота, фосфора и калия для компенсации их недостатка в питании растений, что повысит урожайность в регионе.

Совместное использование отходов сельского хозяйства, гидролизного и химического производства можно применять в качестве БОМУ для сельхозугодий.

Список литературы

1. Фукс С. Л. Технология защиты биосферы : учеб. / С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, С. В. Девятерикова. – Киров : Изд-во ВятГУ, 2014. – 244 с.
2. Нифталиев С. И. Влияние массовой доли гидрофобного и ферромагнитного агентов на сорбционные характеристики карбоната кальция // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – № 3. – С. 328.
3. Хитрин К. С. Влияние физической и химической модификации на сорбционную способность гидролизного лигнина / К. С. Хитрин, С. В. Хитрин, С. Л. Фукс, Д. С. Метелева, Е. Н. Втюрина // Журнал прикладной химии. – 2012. – № 8. – С. 1258–1261.

4. Комлацкий Г. В. Индустриализация и интенсификация отрасли свиноводства на юге России : учеб. – Черкесск, 2014. – 367 с.
5. Титова В. И. Обоснование использования отходов в качестве вторичного материального ресурса в сельскохозяйственном производстве : учеб. / В. И. Титова, М. В. Дабахов, Е. В. Дабахова. – Н. Новгород, 2009. – 178 с.
6. НТП 17–89. Нормы технологического проектирования систем удаления и подготовки к использованию навоза и помета. Введ.: 1999-05-31. М. : Изд-во Минсельхоза РФ, 2001. – 52 с.
7. Могиленцев В. И. Утилизация навоза/помета на животноводческих фермах для обеспечения экологической безопасности территории, наземных и подземных водных объектов в Ленинградской области / В. И. Могиленцев, А. Ю. Брюханов, Д. А. Максимов. – СПб., 2012. – 238 с.
8. Якунина И. В., Попов Н. С. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг : учеб. – Тамбов : ТГТУ, 2009. – 188 с.
9. ГОСТ 18164–72. Вода питьевая. Методы определения сухого остатка. Введ. 1974–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2010. – 4 с.
10. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. Введ.: 1997–03–21. – М. : Изд-во МПР, 2016.
11. Фукс С. Л. Химия окружающей среды : лаб. Практикум / С. Л. Фукс, С. В. Девятерикова, С. А. Казиевков. – Киров : Изд-во ВятГУ, 2009. – 50 с.
12. Козлова А. А. Физика почв : учеб. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. – 81 с.
13. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М. : Минздрав России, 2003. – 74 с.
14. ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения (Приказ Росрыболовства от 4 августа 2009 г. № 695) – М. : Росрыболовство, 2010. – 68 с.

ФУКС Софья Лейвиковна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: tzb_fuks@vyatsu.ru

ГАНИЧЕВ Семен Андреевич – бакалавр группы РСПб-4501-01-00, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: sema.ganichev@mail.ru