МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»
(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Получение фосфорсодержащих удобрений пролонгированного действия

Студент А.Э. Кузнецова _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель Ю.Н. Шевченко _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Консультанты В.В. Петрова _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

«_____»_____2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Тема работы – получение фосфорсодержащих удобрений пролонгированного действия.

Актуальность работы – на фоне непрерывного истощения источников высококачественного минерального сырья необходимо осуществлять поиск инновационных технологий получения минеральных удобрений с применением нетрадиционного агрорудного сырья и отходов производств.

Цель работы – разработать метод получения фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия с возможностью использования в качестве добавки осадочные породы (иловые отложения) с очистных сооружений, отходы различных производств и нетрадиционное агрорудное сырье.

Для решения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проанализировать существующие минеральные и органические удобрения.
2. Обосновать выбор низкокачественного сырья и отходов производств для создания состава фосфорсодержащего удобрения.
3. Получить состав удобрения пролонгированного действия и исследовать его на растворимость.

В первом разделе исследуются минеральные и органические удобрения, выявлены недостатки существующих удобрений. Во втором разделе проводится анализ почв. В третьем разделе анализируется нетрадиционное сырье для создания удобрения.

В конце бакалаврской работы описан проведенный эксперимент и представлены результаты исследования, в заключении сделаны выводы о работе.

Структура и объем работы. Бакалаврская работа состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы. Объем работы составляет 55 страниц, в том числе таблиц – 21, рисунков – 26.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…… 4
1 Анализ существующих удобрений……... 6
1.1 Обзор минеральных и органических удобрений……. 6
1.2 Недостатки существующих удобрений…… 16
2 Качественный анализ почв…… 18
2.1 Агрохимические свойства основных типов почв Самарской области…… 18
2.2 Химический состав почвы……..... 21
3 Сырье для получения удобрения пролонгированного действия……... 23
3.1. Месторождение фосфоритов в Самарской области…… 23
3.2 Месторождение серы в Самарской области……. 25
3.3 Применение илового осадка в качестве композиционной добавки при производстве удобрений……... 25
4 Экспериментальная часть…….. 36
4.1 Разработка состава удобрения пролонгированного действия.
Анализ полученных составов удобрения на растворимость……. 36
5 Разработка технологической схемы получения фосфорсодержащих удобрений пролонгированного действия…… 45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 51
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ……. 55

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая очистка сточных вод в большинстве случаев является комплексной задачей, при решении которой нередко происходит вторичное загрязнение окружающей среды [1]. В России сооружения биологической очистки составляют 54-56% от общего числа всех очистных сооружений, а водоотведение на них 77-79% от общего объема очищаемых вод [2]. Но очистка воды несет за собой одну проблему – проблему переработки выделенных из воды осадков. Образовавшийся в результате биологической очистки сточной воды избыточный активный ил совместно с осадком из первичных отстойников отвозится на иловые площадки.

В последние десятилетия на многих очистных сооружений очистка карт иловых площадок не осуществлялось вообще.

По этой причине:

1. иловые карты занимают большие площади;
2. при паводке велика вероятность разрушения обваловки и поступление содержимого карт иловых площадок в реки (можно привести в пример паводок на реке Днепр в Киеве в 2013 году).

Проблема обработки и использования (утилизации) осадков сточных вод приобретает особый смысл, так как имеет не только экологическое, но и экономическое значение.

Только в России, например, каждый год образуется порядка 1,79- 2,01 млн. т ОСВ очистных сооружений [3].

Иловый осадок – это ресурс, потому что он богат азотом, фосфором и другими питательными веществами.

Большим плюсом переработки осадка сточных вод в удобрение является низкая стоимость данного способа утилизации, к тому же, многие существующие удобрения не обладают длительным эффектом.

Существующие на сегодняшний день удобрения редко обладают пролонгированным действием, непрерывно истощаются запасы полезных

ископаемых, для удобрений чаще всего на производствах используют сырье высокого качества.

Все вышесказанное заставляет задуматься о технологии получения удобрения, с возможностью добавления ОСВ, различного агрорудного сырья низкого качества (которое не требует обработки), а также использование отходов с предприятий.

Поэтому тема данной работы на сегодняшний день является актуальной.

Цель работы: разработать метод получения фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия с возможностью использования в качестве добавки осадочные породы (иловые отложения) с очистных сооружений, отходы различных производств и нетрадиционное агрорудное сырье.

Задачи:

1. Проанализировать существующие минеральные и органические удобрения.

2. Обосновать выбор низкокачественного сырья и отходов производств для создания состава фосфорсодержащего удобрения.

3. Получить состав удобрения пролонгированного действия и исследовать его на растворимость.

4. Разработать технологическую схему получения фосфорсодержащих удобрений пролонгированного действия.

1 Анализ существующих удобрений

«Садовые и овощные культуры очень требовательны к почве, так как забирают из нее много питательных веществ, обедняя ее. Эти потери питательных веществ необходимо своевременно восполнять, регулярно внося в почву органические и минеральные удобрения» [4]. Классификация удобрений изображена на рисунке 1.1.

Рисунок 1.1– Классификация удобрений

2.1 Обзор минеральных и органических удобрений

Существующие минеральные удобрения представлены на рисунке 1.2.

Рисунок 1.2 – Обзор минеральных удобрений

Азотные удобрения. Промышленное производство азотных удобрений основывается на получении аммиака путем синтеза азота и водорода при определенных условиях.

Азот извлекают из воздуха, так как его содержание превышает 78%, что позволяет судить о том, что воздух является основным источником азота на Земле. Водород получают из природного газа, добытого при нефтедобыче.

Азотные удобрения являются самой важной группой при использовании в сельском хозяйстве. Все сельскохозяйственные культурные растения положительно принимают азотные удобрения и дают хороший урожай.

Наиболее выгодное место предоставляется бобовым растениям. На корнях данных растений развиваются клубеньковые бактерии, которые хорошо усваивают азот из атмосферного воздуха. При этом процессе возникает симбиотическая азотфиксация и при благоприятных условиях

развитие бобовых культур дает высокий сбор урожая, увеличение последующего поколения и плодородия почвенного покрова.

Наиболее благоприятными условиями для бобовых культур является насыщенность почвы фосфором, калием, бором, влажность почвы должна составлять 60 %, водородный показатель находится в пределах от 6 до65. Для зерновых растений на 1 гектар используют около 100 кг азотного удобрения.

Для подкормки озимых зерновых культур весной применяют дозы в 25 кг. Подкормку растений проводят на стадиях налива зерен. В осенние периоды подкормку азотными удобрениями не производят, так как азот может повлиять на подготовку растений к зимованию. Для картофеля азотные удобрения необходимо применять после стадии цветения, перед стадией формированию клубней.

К ним (азотным удобрениям) причисляют аммиачную селитру (NH4NO3), мочевину (CH_4N_2O), сульфат аммония ($(NH_4)_2SO_4$).

Аммиачную селитру (рисунок 1.3) вносят для подкисления почвы. В состав аммиачной селитры входят азот 28% и сера 8%.

Не стоит пользоваться на кислых почвах, потому что кислотность грунта еще сильнее повышается. Кабачки, огурцы, тыквы, патиссоны, арбузы подкармливать этим удобрением не рекомендуется, потому что из-за этого вырастет огромная листва, плоды будут очень маленькими.

Плюс ко всему, вышеперечисленные плоды способны накапливать нитраты. Характеристика аммиачной селитры рассмотрена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристика аммиачной селитры

Цена за килограмм	Норма расхода	Время внесения
70-90 рублей	20 грамм на 1 $м^2$; если участок запущен, можно вносить до 52 грамм на метр.	Вносятся весной и вначале лета. (Но на тяжелых и глинистых почвах можно удобрять осенью)

Рисунок 1.3 – Аммиачная селитра

Мочевину (рисунок 1.4) получают взаимодействием аммиака и диоксида углерода, и выглядит она как белое вещество из кристаллов [5]. Азота в мочевине примерно 48,1%. Мочевина (иное название карбамид) эффективна в качестве удобрения для овощных и плодовых культур.

Характеристика мочевины рассмотрена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика мочевины

Цена за килограмм	Норма расхода	Время внесения
38-45 рублей	На 1 $м^2$ вносят по 15 грамм мочевины как основное удобрение, для вне корневой подкормки 30 грамм растворяют в 10 литрах воды.	Используется в предпосевной период времени.

Рисунок 1.4 – Мочевина

Сульфат аммония (рисунок 1.5) – если это удобрение имеет сероватый вид, то это значит, что в него входят органические примеси. Обычно же он имеет белый цвет. В большинстве случаев, на 1 м^2 вносят примерно 35 грамм сульфата аммония, так как почва его хорошо усваивает [6]. Характеристика сульфата аммония рассмотрена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристика сульфата аммония

Цена за килограмм	Норма расхода	Время внесения
36-55 рублей	На 1 м^2 вносят примерно 35 грамм	В период вегетации

Рисунок 1.5 – Сульфат аммония

Фосфорные удобрения – удобрения, содержащие фосфор. Для опытных агрономов и садоводов это незаменимое средство для получения обильного многолетнего здорового урожая. Внешне удобрение имеет несколько видов: порошкообразное и гранулированное. Состав фосфорных удобрений достаточно сложен, ведь в их состав входят фосфор, алюминий, кремнезем, сера, магний, бор, молибден. А за основу взяты монофосфат кальция и сульфат кальция. Данное удобрение можно разделить на два вида: простой суперфосфат и двойной суперфосфат.

Простой суперфосфат (рисунок 1.6) – этот вид является самым востребованным, дешевым и хорошо знакомым для сельского хозяйства удобрением. В частности так называемый нейтролированный суперфосфат с

легкостью может использоваться на всех видах почв и растений и оказывать довольно благоприятное воздействие. Но и недостатки у него тоже имеются. К примеру, усвояемость компонента P_2O_5 на низком уровне и составляет немногим меньше 20%. Производство такого вида удобрений в основном сосредоточено в непосредственной близости от районов его потребления, т.к. рациональнее осуществлять доставку высококонцентрированного фосфорного сырья, нежели перевозить на огромные расстояния низко концентрированный суперфосфат. Так же данный вид удобрения имеет два внешних вида: гранулированный и порошкообразный. В первом случае явным плюсом обладает гранулированный, потому что при его хранении содержимое не сваливается в однородную массу. Так же преимущество гранул выявляется в ходе введения гранул непосредственно в почвы, а также более долгий срок хранения.

Характеристика простого суперфосфата рассмотрена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристика простого суперфосфата

Цена за килограмм	Норма расхода	Время внесения
50-66 рублей	На 1 $м^2$ требуется 50 грамм удобрения.	Весной, летом в качестве подкормок, при осенней перекопке

Рисунок 1.6 – Суперфосфат простой

Двойной суперфосфат вносят под все плодовоовощные культуры. Основой этого вещества служит фосфорсодержащий компонент - моногидрат дигидроортофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. По сравнению с простым фосфатом не содержит балласта — CaSO4, но так же имеет фосфаты кальция и магния. И главным его преимуществом выступает то, что при транспортной перевозке он значительно экономит место, тем самым уменьшая расходы на транспортировку, хранение и тару.

Фосфоритная мука (рисунок 1.7) – очень плохо растворяется не только в воде, но и кислотах. На внешний вид фосфоритная мука напоминает обычную пшеничную мука, тонкодисперсного помола. В связи со своими свойствами растворения, данные удобрения используются только в определенных местностях. К таким почвам обычно относят истощенные выщелоченные почвенные покровы. Химический состав фосфоритной муки: $Ca_5(PO_4)_3F + Ca_5(PO_4)_3OH + CaCO_3$ [7]. Достоинства: относительно невысокая стоимость и продолжительное действие. Характеристика фосфоритной муки рассмотрена в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Характеристика фосфоритной муки

Цена за килограмм	Норма расхода	Время внесения
70-105 рублей	1,5 – 2 т/га.	Осенью под зябь, при возможности – под глубокую пахоту в достаточно влажный слой

Рисунок 1.7 – Фосфоритная мука

Калийные удобрения. Калий, как и все предыдущие питательные элементы, является очень важным веществом для развития растений. Соединения калия обладают специфичными свойствами накопления углеводных структур. Находится калий в молодых побегах и новорастущих органах растений. Так же большое содержание калия наблюдается в соке растительных клеток.

Удобрения из калия являются простейшими ископаемыми солями. Калийными солями богаты недра Земли, расположенные на сибирских территориях Российской Федерации, а также в более теплых странах Туркмении и Казахстане.

Удобрения калия делятся на подгруппы:

Первая подгруппа носит название концентрированных удобрений. Данный вид удобрений получают путем промышленной обработкой руд, содержащих калий. К таким удобрениям относятся хлорид калия, сульфат калия и другие.

Вторая подгруппа называется сырыми солями. Данные удобрения не проходят никакую обработку, а являются природными ископаемыми, размолотыми в порошок.

И третья подгруппа носит название калийных солей, полученные путем смешения двух предыдущих подгрупп. Содержание калийных солей варьируется в пределах от 30 до 40 %.

Во времена, когда еще не были известны и получены удобрения, люди использовали в виде удобрений калия золу, полученную при сжигании древесных материалов.

Токсичные соединения хлора, содержащиеся в калийных удобрениях, негативно воздействуют на процесс роста растительных клеток. При наличии соединений натрия в тех же удобрениях наносит вред почвам, ухудшая их физико-химические свойства.

Калийные удобрения используются не повсеместно, а только на торфяных и воздушных почвах. По растворимости калий относится к хорошо растворимым веществам. Он свободно проникает вглубь земли и так же хорошо вымывается водой. По сути, калий является малоподвижным соединением. Но избыток калия так же приводит к деградации почвы, особенно при использовании его на соленых почвах. Одним из самых простых удобрений, содержащих калий, является обычный навоз.

Действие основных минеральных удобрений на растения изображено на рисунке 1.8.

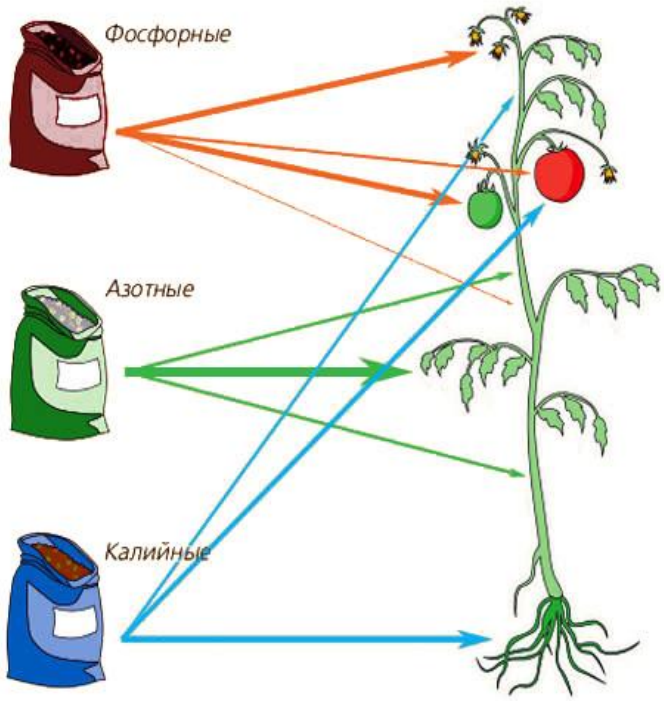


Рисунок 1.8 – Действие основных минеральных удобрений на растения

Органические удобрения – это самые первые удобрения на планете, которые появились много сотен лет назад. Данные удобрения получаются путем жизнедеятельности животных и птиц, в ходе перегнивания остатков пищи, растений. Так же органические удобрения можно получить в ходе городского использования вода, например, осадки сточных вод или сами сточные воды. В состав таких удобрений как принято входят питательные элементы, которые находятся в органическом состоянии. Так же большинство органических удобрений состоят из популяция различных

микроорганизмов. Некоторые из этих видов удобрений обладают очень длительным эффектом, наибольшее действие наблюдалось около 5 лет.

Органическими удобрениями считаются:

1. компост;
2. торф;
3. птичий помет;
4. навоз;
5. перегной;
6. зола;
7. биогумус;
8. ил;
9. костная мука [8];

Далее рассмотрим некоторые из этих удобрений.

Торф. Торфяное удобрение состоит из остатков различных растений. Такому удобрению присуще образовываться в болотистых местностях.

Существует несколько видов торфа:

1. Низинный торф. Данное удобрение образовывается в низинах рельефной местности, например, в лощинах. Торф этого вида образуется от перегнивания различных мхов, хвоща. В составе наблюдается большое количество полезных веществ, и меньше растительной массы. Данный торф добавляют в качестве добавки к компосту.

2. Верховой торф. Данное удобрение образовывается в возвышенных частях местности. Оно содержит в себе множество остатков растений, водородный показатель колеблется в пределах от 1 до 3. Содержание питательных веществ малозначительно. Поэтому данный торф применяется как подстилка под высадку растений.

Навоз и птичий помет. Навоз самое древнее и самое распространённое удобрение во всех странах мира. Данные удобрения состоят из отходов жизнедеятельности животных и птиц. В состав удобрений входят все питательные элементы, требующиеся развитию и росту растениям. При

имении такого свойства навоз получил название полного удобрения. Но, как и любой продукт, полезные качества навоза зависят от факторов внешней окружающей среды. Например, при различных способах накопления удобрений зависит его агрегатное состояние. Навоз может быть жидким или полужидким. В состав навоза входят такие полезные элементы как фосфор, кальций, калий, медь, бор и другие различные металлы. Но помимо органических соединений, навоз содержит огромное количество микроорганизмов [30]. Например, на тонну навоза, приходится 15 кг бактерий. При использовании навоза в почве происходят процессы, связанные с выделением азота, углекислого газа и понижение кислотности почвы, что положительно влияет на процесс роста растений. На рисунке 5 представлен навоз.

Птичий помет применяют при подкормки зерновых культур.

Осадки сточных вод. Осадки сточных вод образуются в результате очищения сточных вод от городского и промышленного потребления воды[28]. Такие осадки как правило имеют влажность более 90 %, поэтому для их дальнейшего использования необходимо провести процесс сушки. Сушка может быть естественной под воздействием потока воздуха, а может быть искусственной с использованием термических печей. Осадки сточных вод содержат в себе большое количество известковых пород и железных соединений. В сельском хозяйстве принято использовать данные осадки при подкормке овощных посевов [9].

1.2 Недостатки существующих удобрений

На рисунке 1.9 изображены основные недостатки органических и минеральных удобрений.

Рисунок 1.9 – Недостатки существующих удобрений

Для минеральных удобрений также можно выделить недостаток использования высококачественного сырья.

2 Качественный анализ почв

2.1 Агрохимические свойства основных почв Самарской области

Агрохимические свойства почвы определяют характер действия удобрений, связано это с плодородием почв, которое, в свою очередь, определяется запасами калия, азота, фосфора, гумуса.

Гумус – органическое вещество, образующиеся в почве в результате переработки растительных и животных остатков микроорганизмами, обитающими в ее верхнем слое. Больше всего гумуса в черноземах, меньше всего в светло-серых и серых почвах

Но в Самарской области стремительно исчезают чернозёмы с высоким содержанием гумуса. Объясняется это тем, что земледелие стремительно интенсифицируется, но в это же время вносят не достаточное количество удобрений. Многолетних трав становится меньше (они накапливают гумус), не компенсируется вынос питательных веществ из почвы. Ежегодная потеря гумуса составляет в среднем по Самарской области 0,62 – 0,71 т/га, по отдельным районам более 1,15 т/га [10].

Как видно из рисунка 2.1, в нашей области малогумусные почвы преобладают (гумус от 4% до 6%) - 47,5% от площади пашни области; затем идут среднегумусные (гумус – от 6% до 9%) - 28,1%; слабогумусированные (гумус от 2% до 4%) - 22,3%; микрогумусные (с содержанием гумуса от 0,9 до 2%) – 1,1%, а вот тучные чернозёмы (содержание гумуса более 9%) занимают лишь 0,1% пашни [11].

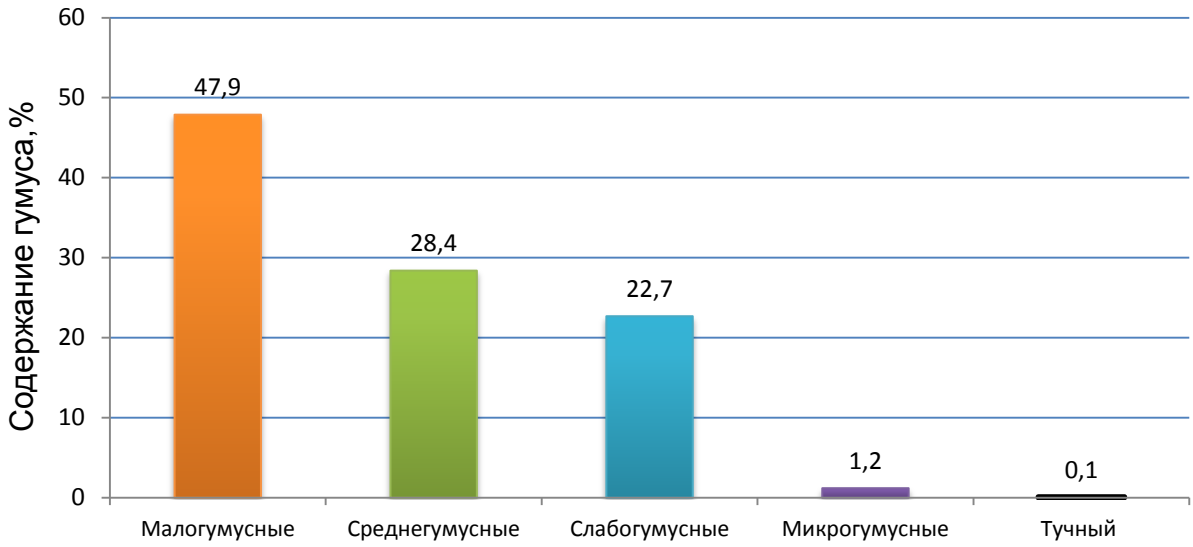


Рисунок 2.1 – Содержание гумуса в почвах Самарской области

Богатой азотом является темно-серая лесная почва. Наименьшее содержание азота отмечается в светло-серых и дерново-подзолистых почвах. Основная часть азота представлена органическими соединениями, и только 0,6-2,1% от общего азота составляет минеральный.

В таблице 2.1 один можно увидеть общую характеристику чернозема в Самарской области.

Таблица 2.1 – Характеристика чернозёма Самарской области

Показатель	Оподзоленные и выщелоченные черноземы	Типичные черноземы	Обыкновенные черноземы
Валовый азот, %	0,37	0,45	0,44
Валовой фосфор, %	0,15	0,18	0,20
Валовой калий, %	1,84	1,76	2,15

Наиболее распространенные почвы:

1. Черноземы обыкновенные.
2. Черноземы солонцеватые.
3. Каштановые.

Наименее распространённые почвы:

1. Ортик Лювисоли.
2. Каштановые.

3. Ортик Грейземы [12].

Разнообразие почвенного состава представлено на рисунке 2.2.

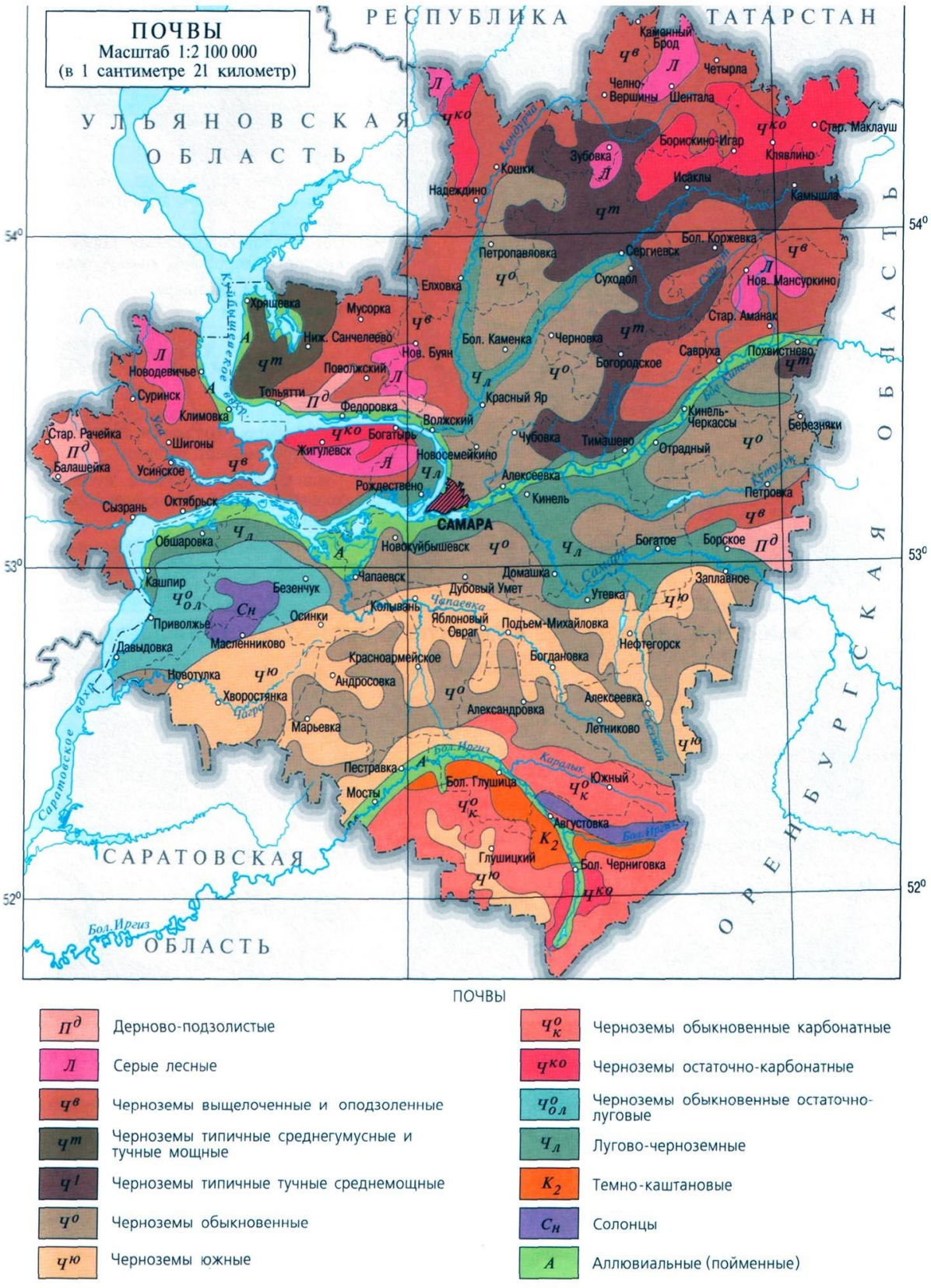


Рисунок 2.2 – Карта почвы Самарской области

2.2 Химический состав почвы

Под химическим составом почвы понимают элементный состав минеральной части почвы, а также содержание в ней гумуса, азота, углекислого газа и химически связанной воды. В почвенный состав входят почти все известные элементы таблицы Менделеева, это является следствием того, что почва является верхней частью коры выветривания литосферы и на нее воздействуют большое количество живых организмов.

Как уже упоминалось выше, в почве присутствуют почти все элементы периодической системы Менделеева. Но на самом деле, большинство из них встречается в почвах в малых количествах.

В почвах имеется большой запас питательных веществ, но большая часть из них недоступна для растений из-за того, что эти вещества представлены в недоступных соединениях. В таблице 2.2 рассмотрим некоторые элементы, входящие в состав почвы.

Таблица 2.2 – Характеристика некоторых элементов, входящих в состав почвы

Элемент	Характеристика
Азот	Азот чаще всего присутствует в почвах в недоступных соединениях для растений. Большая роль в обогащении почвы азотом принадлежит микроорганизмам. При недостатке азота соответственно уменьшается кол-во хлорофилла, и в результате этого растения приобретают зелено-желтую окраску. Но в то же время, при избытке снижается интенсивность воздействия фосфора, калия, кальция, магния, меди.
Сера	Ухудшается рост при ее недостатке, проявляется желтоватой окраской на листьях. Но листья при этом не опадают.
Фосфор	Содержание в почве не превышает 0,2%. В большинстве почв валовое содержание фосфора невысоко. Если фосфора недостаточно у злаков, то образуется пустое зерно. Переизбыток фосфора значительно препятствует поступлению в растения меди, железа и марганца.

Продолжение таблицы 2.2

Элемент	Характеристика
Калий	Содержание K_2O в почвах составляет примерно 3**%**. Он присутствует чаще всего в составе гидрослюд. При внесении калия в почву, он увеличивает морозостойкость растения, отлично улучшает качество овощей. При недостатке этого элемента, наблюдается нарушение деятельности ферментов, понижение их всхожести, также листья имеют рваный вид. Из огородных культур на первом месте по потреблению калия стоит картофель, затем свекла, потом все овощные культуры.
Хлор	Он имеет особенность вымывания, поэтому чаще всего во влажных почвах его остается немного. Токсичное содержание хлора возможно в плохо дренированных засолённых почвах в засушливых районах. Биологического значения не имеет.
Медь	Она регулирует концентрацию ингибиторов роста растений. Регулирует водный обмен, входит в состав ферментов, повышает устойчивость к морозоустойчивости. Недостаток этого элемента ведет к полному увяданию растения или задержке роста. Еще при ее недостатке у растений наблюдается побеление кончиков листьев.
Кальций	Белковый, углеводный обмен. Уменьшение негативного влияния вредных соединений на растения. При его Дефиците замедляет рост новых листьев. Они желтеют и заблаговременно отмирают. Медленно развивается корневая система.
Железо	Содержится в растениях в малых количествах. Принимает участие в синтезе хлорофилла. Участвует в дыхании и обмене веществ. При его дефиците образование хлорофилла происходит неправильно. Задерживается синтез ростовых веществ. Нехватку железа в почве ликвидируют применением железного купороса.
Марганец	Увеличивает содержания хлорофилла в листьях. Способствует синтезу витамина С. Ускоряет рост плодов, регулирует водный режим, повышает устойчивость к неблагоприятным факторам. Если имеется его недостаток в почве, то сразу нарушается соотношение элементов минерального питания. При остром недостатке марганца в почве у растений возможно даже полное отсутствие плодоношения. Избыток марганца токсично воздействует на кислых и сильнокислых переувлажнённых почвах [27].

3 Сырье для получения удобрения пролонгированного действия

Несмотря на огромное разнообразие видов удобрений, виды сырья для них в основном делится на три категории. Виды сырья представлены на рисунке 3.1.

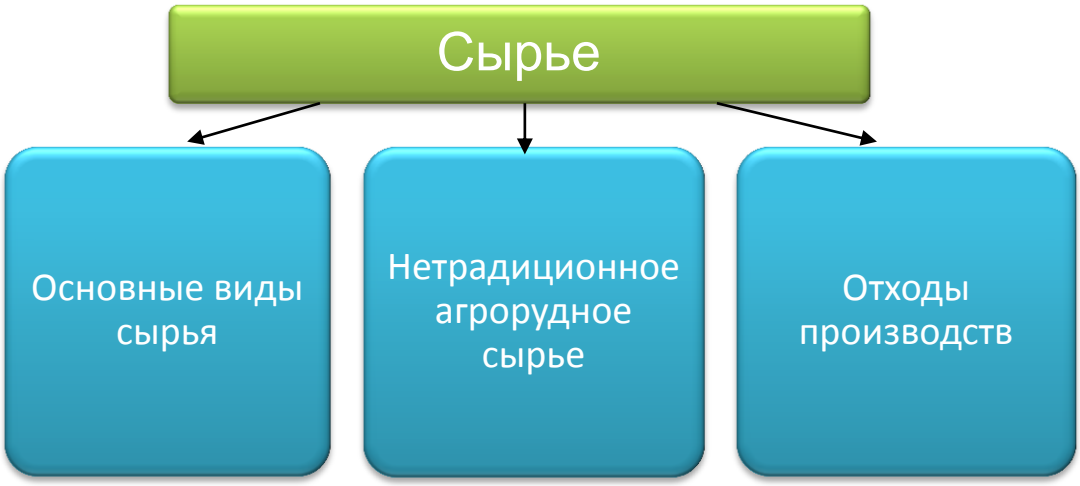


Рисунок 3.1 – Виды сырья

Основные виды сырья – карбамид, КФК, сульфат аммония, сульфат калия.

Нетрадиционное агрорудное сырье – фосфориты Самарской области.

Отходы производств – сера, избыточный активный ил.

3.1 Месторождение фосфоритов в Самарской области

Все фосфаты Среднего Поволжья разделяют на высокофосфатные (P_2O_5 от 25,06 до 30%), среднефосфатные (P_2O_5 от 18,7 до 23,3%) и низкофосфатные (P_2O_5 от 12,56 до 18,3%) [13].

На территории Самарской области анализы фосфоритов проведены только на Кашпирском месторождении. Неизбежными спутниками фосфоритов тут являются глауконiты. Глауконiты – слоистые магнезионные минералы, обладают структурой слюды. Для волжских фосфоритов отмечена довольная сильная связь фосфатов и глауконитов – чем ниже содержание фосфора, тем выше содержание глауконитов. Глауконiты Самарской области

изучены очень слабо, хотя и степень изученности фосфоритов тоже невысока. (С конца 1930г. целенаправленные работы по поискам фосфоритов в области не проводились)

Кашпирское месторождение снято с государственного баланса в 1970 г.

В целом по месторождению средняя продуктивность составляет 640 кг/м^2 , содержание P_2O_5 от 9,6%.

На Кашпирском месторождении раньше при разработке горючих сланцев попутно добывались и фосфориты, например, в 1963 году было добыто 3 тыс. тонн. Сейчас запасы фосфоритов оцениваются по категории C_1 2,348 млн т. Глубина залегания 100- 130 метров. В таблице 3.1 представлено содержание фосфатных руд Кашпирского месторождения.

Таблица 3.1 – Основные химические компоненты фосфатных руд (по М. И. Карповой)

Группа фосфатов	Содержание, %							
	P_2O_5	CaO	SiO_2 (остатки)	CO_2	F	FeO+ Fe_2O_3	SO_3 (общ.)	Al_2O_3
Высоко-фосфатные	27,01	42,87	6,29	5,06	3,28	1,68	1,89	1,14
Среднефос-фатные	18,29	25,87	19,42	3,17	1,22	9,66	5,45	5,04
Низкофос-фатные	18,32	36,6	39,89	7,38	1,85	3,14	0,82	2,89

Вторым крупным месторождением фосфоритов является Батракское месторождение. Запасов по оценке в 1933 году по категориям А+В составляет 10,8 млн т (А+В+С – 14, 489 млн. т) Суммарная продуктивность составляет 747 кг/м^2 при содержании P_2O_5 $_в$ концентрате 19,4%, в исходной руде 14,7%. Разведочная площадь небольшая и пригодна для открытой разработки, т.к. глубина залегания нижнего слоя 6м. Но в настоящее время месторождение застроено дачными участками. Батракское месторождение представляет собой значительный промышленный интерес как возможный

объект освоения для местных нужд.

Но при современном техническом оборудовании и технологии извлечения фосфоритов, должен решаться вопрос о комплексном извлечении и переработке совместно залегающих фосфоритов и глауконитов. Но глаукониты, в свою очередь, являются ценным сырьем для различных нужд, например: для осветления и очистки масел, как смягчитель жестких вод, и, самое главное, как высококачественное минеральное удобрение и ускоритель восстановления почвенного слоя при рекультивации земель.

3.2 Месторождение серы в Самарской области

Сера применяется в различных областях жизнедеятельности: при производстве резины, различных красителей, в пищевой промышленности, при изготовлении спичек, пиротехники, в медицине для изготовления мазей.

На территории Самарской области существует два месторождения самородной серы – Сырейско-Каменнодольское и Водинское [14]. Но в наше время там добыча серы не происходит, но остаток запасов сырья, например, в Водинском месторождении оценивается в пределах 3,4 миллионов тонн, из которых 2,5 миллиона тонн относят к категории «А+В+С», то есть имеющих достаточно высокое содержание серы - от 8 до 11 процентов.

В Самарской области серу больше добывают не на месторождениях серы, а на месторождениях нефти и газа, ведь в нефтегазовой области в результате очистки нефти от вредных примесей, серу стали получать как побочный продукт. Поэтому с 90-х годов рынок затоварен гораздо более дешевой серой, получаемой также при переработке природного газа на Астраханском и Оренбургском газоперерабатывающих заводах.

3.3 Применение илового осадка в качестве композиционной добавки при производстве удобрений

Активный ил (АИ) — это используемая в аэротенках смесь твердого субстрата микроорганизмов. Сообщество микроорганизмов, как правило,

состоит из различных грибов дрожжей, рачков водорослей. Нередко в состав активного ила входят простейшие черви личинки насекомых. После аэротенков, полученная суспензия отправляется в радиальные отстойники для разделения воды от активного ила.

В процессе биохимического окисления загрязненная сточная вода очищается, а биомасса активного ила растет в результате питания микроорганизмов органическими загрязнителями. На величину прироста биомассы прямым образом влияет качество очищаемых сточных вод, т.е. состав сточной воды. Чем выше концентрация загрязняющих веществ, тем выше скорость увеличения биомассы ила [15].

После насыщения загрязняющими соединениями ил становится малоактивным, тем самым процесс очищения сточной воды перестает проходить.

Отработанный активный ил (ОАИ) является многотоннажным отходом IV класса опасности. Он содержит в своем составе нефтепродукты и тяжелые металлы, патогенные и болезнетворные микроорганизмы [16].

В настоящее время процессы утилизации данного отхода проходят достаточно тяжело, в связи с тем, что отход имеет большую влажность и содержит высокие концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов. В связи с этим они «складируется» на иловых площадках с целью обезвоживания.

Большинство иловых площадок уже заполнено ОАИ. При выпадении атмосферных осадков жидкий отход переливает за пределы иловых карт, загрязняя окружающую среду. В результате содержащиеся в ОАИ загрязняющие токсичные вещества (нефтепродукты, тяжелые металлы и др.) просачиваются в почву и подземные воды, что влечет за собой негативные последствия (деградация почв, загрязнение водных объектов и др.). Также токсические вещества могут выделяться в виде паров в атмосферу (метан, сероводород, соли тяжелых металлов, ароматические углеводороды, оксиды азота и др.). Не исключен и перенос вышеперечисленных веществ на

большие расстояния с помощью ветра.

Более того, в сточных осадках содержатся патогенные и болезнетворные бактерии, которые могут стать причиной заражения почв, водных объектов и атмосферного воздуха [17].

Все вышеперечисленные факторы оказывают негативное воздействие, как на окружающую среду, так и на состояние здоровья людей (рабочего персонала, близлежащего населения). В целях снижения негативного воздействия иловых площадок на окружающую среду необходима утилизация ОАИ. Способ переработки зависит от вида и концентрации загрязняющих веществ. Так как в иловых осадках содержатся свободные и связанные воды, утилизация отработанного активного ила усложняется.

На рисунке 3.2 представлены наиболее распространенные методы переработки отработанного активного ила [18].

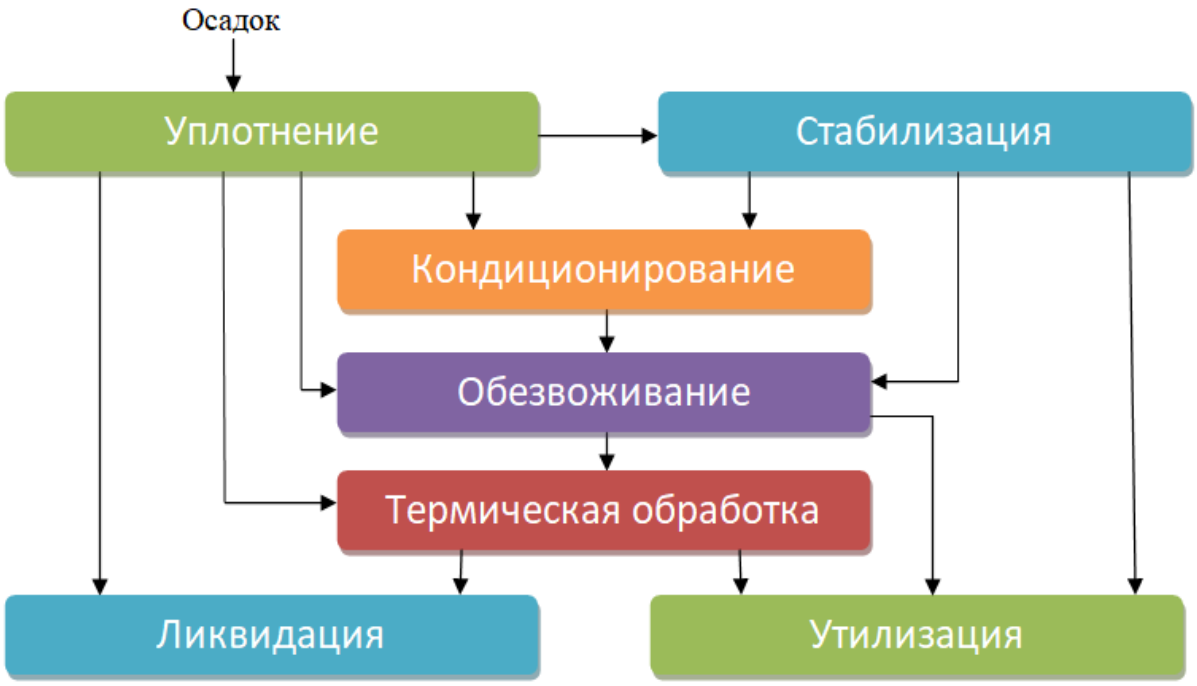


Рисунок 3.2 – Схема обработки и обезвреживания ОАИ

При процессе уплотнения отработанного ила происходит высвобождение осадка от влаги. Таким способом в данном процессе выходит до 60 % влаги, тем самым происходит сокращение объема отхода в два и

более раз. Для процесса уплотнения осадков применяют методы гравитации, флотации, вибрации и центробежной силы.

Стабилизационные процессы протекают с доступом и без доступа кислорода. Взаимодействие происходит в присутствии микроорганизмов. В большинстве случаев используются малотоннажные установки.

Стабилизация проходит в несколько стадий:

1. Сбраживание осадков при температурах в пределах от 31 до 33 °С. процесс длится до 50 суток. Так как процесс анаэробный, то применяются установки метатенков.

2. Процесс обезвоживания отработанного активного ила на специальных иловых картах. Влажность осадков после должна составлять не более 98 %.

При кислородной стабилизации процесс аэрирования активного ила увеличивается.

Ускорить процесс стабилизации возможно при увеличении концентрации активного ила и при повышении температуры. При выполнении данных условий процесс стабилизации сокращается с 4 суток до 6 часов.

Кондиционирование осадков это процесс, при котором улучшаются водоотдающие свойства. Результатом такого процесса является изменение формы связей молекул воды, а так же меняется структура воды.

Выполняемые условия кондиционирования очень влияют на чистоту воды и влажность осадка отработанного активного ила. Кондиционирование, как правило, проводят с использованием химических реагентов. Но так же возможно и без их участия.

Реагентное кондиционирование выполняются при условии добавления коагулянта. В качестве коагулянта используется хлорное железо и известковое молоко. Добавляется коагулянт от 10 до 20 массовых процентов от массы сухого отработанного активного ила. Так же в качестве коагулянта может использоваться полиакриламид. использование флокулянта

экономически выгоднее, так как для процесса кондиционирования необходимо только 1,5 % реагента. Расходы сокращаются практически на треть.

Без воздействия химических реагентов процесс кондиционирования называется безреагентым. К такой обработке можно отнести взаимодействие с тепловой энергией, радиационное излучение и электрокоагуляция [19].

Процесс обезвоживания отработанного активного ила происходит на иловых картах либо механическим методом. Рассмотрим каждый из методов.

Иловые карты или площадки это специальные территории земли, по периметру которых установлены специальные ограничители в виде земляных валов. Глубина таких площадок достигает двух метров. Стенки и дно таких сооружений должны быть водонепроницаемыми. Метод основывается на том, что при отстаивании происходит расслоение осадка [20].

Осадок выводится специальными установками, а отслоившуюся воду удаляют с разных глубин. Иногда иловые карты устраивают на территориях, где почва хорошо впитывает влагу. Если на высоте до 1,5 метров проходят грунтовые воды, то фильтрат удаляют с помощью дренажных труб. В некоторых случаях устанавливают специальные основания.

При физическом обезвоживании осадки подвергаются процессам фильтрования под вакуумом, на фильтрованных установках прессах, а так же используются центрифуги и виброфильтры [21].

Под термической обработкой осадкой принимают процесс сушки илового осадка. Сушка применяется только перед процессом переработки, говоря по-научному перед процессом рекуперации. В процессе сушки применяются аппараты сушилки. Сушильным агентом выступает поток горячего водяного пара. Но так же распространено использование дымового газа. Температура таких газов достигает 800 °С. Просушенное сырье перемешают на транспортерах. А отходящие газы просто выпускаются в атмосферный воздух. После данного процесса остается до 30 % влаги в осадках, производительность данных установок достигает 15 т/ ч [22].

В случаях, когда утилизировать осадок невозможно или для складирования необходимо большое количество площадей, то их подвергают процессу сжигания. Объем осадков сокращается до 100 раз. При процессе сжигания выделяются дымовые газы, которые содержат парниковый газ диоксид углерода и пары воды. Перед сжиганием необходимо сокращать влажность илового осадка. Но при сжигании необходимо акцентировать вниманием на содержание токсичных веществ осадка.

Сжигание проходит в несколько стадий: сушка, отгонка летучих веществ, сжигание горючей органической части и прокаливание для выгорания остатков углерода. При термическом воздействии тепловая энергия идет на нагревание осадка и на его сушку. Осадок сжигают в барабанных печах. На рисунке 3.3 представлена конверторная печь [23].

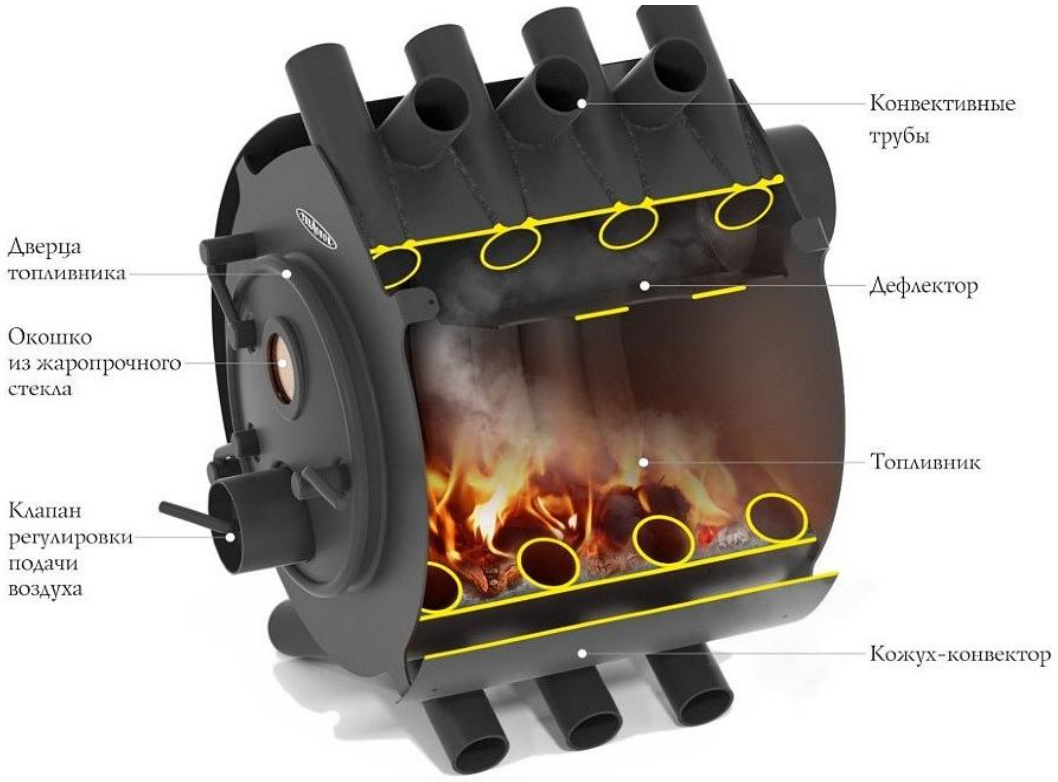


Рисунок 3.3 – Печь

Отработанный активный ил считается основной проблемой крупных городов, так как имеется ряд момент при утилизации данного отхода. Зачастую отработанный активный ил компостируют с коммунальным

мусором.

Зарубежный опыт показывает, что использование процесса компостирования отработанного активного ила является основой использования отходов повторно. При этом решаются сразу несколько проблем:

1. Избавление от отходов, несущих угрозу экологической обстановке город.

2. Переработка отходов в минеральные удобрения, производство и спрос на которые растут с каждым днем.

На сегодняшний день наиболее рациональным способом утилизации отработанного активного ила является использования его в качестве добавки к органическим минеральным удобрениям [31]. Использование таких удобрений приводит к повышению увеличению плодородия почвенного покрова.

Согласно статистике, в начале XXI века стали уделять особое внимание к отходам отработанного активного ила, используемые в качестве добавок к удобрениям. Так как отработанный активный ил имеет разнообразный спектр веществ, входящий в состав [24].

На территории Российской Федерации при применении данного отхода в сельском хозяйстве необходимо, чтобы состав активного ила соответствовал нормам СанПиН 2.1.573-96.

В таблице 3.2 представлены нормы предельно-допустимых концентраций для отработанного активного ила.

Таблица 3.2 – Нормы ПДК веществ

Показатель	Норма	
Агрохимические показатели (на сухое вещество)		
Массовая доля органических веществ, % не менее	20	
pH среды	5,6 -8,0	
Массовая доля азота, не менее	0,6	
Массовая доля общего фосфора, % не менее	1,5	
Содержание тяжелых металлов и мышьяка		
Металл	Мг/кг сухого вещества, не более	
	Для удобрений, используемых для выращивания технических, зерновых культур, рассады овощных и цветочных культур. (1 группа)	Для удобрений используемых под посадки культур вдоль дорог, для истощенных почв, рекультивации земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации свалок ТКО. (2 группа)
Никель	200	400
Свинец	250	500
Кадмий	15	30
Хром	500	1000
Цинк	1750	3500
Медь	750	1500
Ртуть	7,5	15
Мышьяк	10	20
Санитарно-бактериологические и санитарнопаразитологические нормы		
Патогенные микроорганизмы, клеток/г	Не допускаются	Не допускаются
Бактерии группы кишечной палочки, клеток/г осадка фактической влажности	100	1000
Яйца геогельминтов, цисты кишечных патогенных простейших, экз./кг, не более	Не допускаются	Не допускаются

Санитарные нормы соответствует СаНПиН 2.1.7.573-96; ГОСТ Р17.4.3.07-2001.

Данные химического состава осадка с предприятия ПАО «КуйбышевАзот» представлены в таблицах ниже.

Из результатов испытаний ФГБУ Станция агрохимической службы «Самарская» (далее САС). Протокол САС №24 от 22.05.2018.

В таблице 3.3 представлено соответствие удобрения по токсикологическим и агрохимическим показателям.

Таблица 3.3 – Соответствие удобрения по токсикологическим и агрохимическим показателям

Наименование параметра	Ед. изм.	Результат измерений	Нормы по ГОСТ Р-54651-2011 «Удоб.орг. на основе осадков сточных вод.» Статус: действующий (актуальный)
pH солевая	ед. pH	7,5	6,0-8,0
М.д. влаги	%	54,6	Не более 70
М.д. орган. в-ва	%	37,5	Не менее 30
М. д. золы	%	25,0	-
М.д. общего азота	% на абс. сухое в-во	7,1	Не менее 0,6
М.д. общего фосфора	% на абс. сухое в-во	2,75	Не менее 0,7
М.д. общего калия	% на абс. сухое в-во	0,1	Не менее 0,1

Итого все показатели в норме, общий калий на границе нормы.

Протокол САС №25 от 22.05.2018. Объект испытаний «донное отложение (ил)»

В таблице №3.4 представлено соответствие удобрения по физико-механическим, ветеринарно-санитарным, гигиеническим показателям.

Таблица 3.4 – Соответствие удобрения по физико-механическим, ветеринарно-санитарным, гигиеническим показателям

Наименование параметра	Ед. измерений	Результат измерений	Нормы по ГОСТ Р-54651-2011 «Удоб.орг. на основе осадков сточных вод.»
Массовая концентрация остаточных количеств пестицидов в сухом веществе, мг/кг сухого вещества В том числе хлорорганические пестициды, не более: - ГХГЦ (сумма изомеров) - ДДТ и его метаболиты (суммарные количества)	мг/кг	 <0,01 <0,01	Не более или на уровне норм, 0,1 0,1
Удельная эффективная активность природных радионуклидов, сухого вещества	Бк/кг	59,1	не более 300
Цисты патогенных простейших кишечника	-	Не обнаружено	Не допускается

Итого: все показатели в норме, с хорошим запасом (вопрос относительной активности техногенных радионуклидов пока не ясен).

Было установлено, что полученные данные о составе активного ила с предприятия ОАО «КуйбышевАзот», при сравнении с показателями ГОСТа, соответствуют нормам и это показывает возможность применения данного активного ила в качестве удобрений.

Перед использованием отработанный активный ил необходимо предварительно обезвоживать смешением отхода с песком, далее идет стадия обеззараживания реагентом. В качестве реагента применяют известь.

Многие ученые считают, что в целях уменьшения загрязнения почв при использовании в качестве удобрений осадка городских сточных вод, осадок следует применять в строго контролируемых условиях, ибо почвы по-разному реагируют на его внесение. Исключается использование осадка на почвах глинистых и уплотненных, с очень низкой или чрезмерно большой водонепроницаемостью, а также на оголенных и плохо дренированных почвах, где возможно периодическое избыточное увлажнение верхнего 50 см слоя, поскольку pH почвы оказывает существенное влияние на степень подвижности в ней тяжелых металлов, увеличивая или уменьшая их абсорбцию растениями. На кислых почвах с pH менее 5,5 вообще не следует применять осадок сточных вод. Почвы с pH 5,5-6,5 должны предварительно известковаться до величины pH, превышающей 6,5.

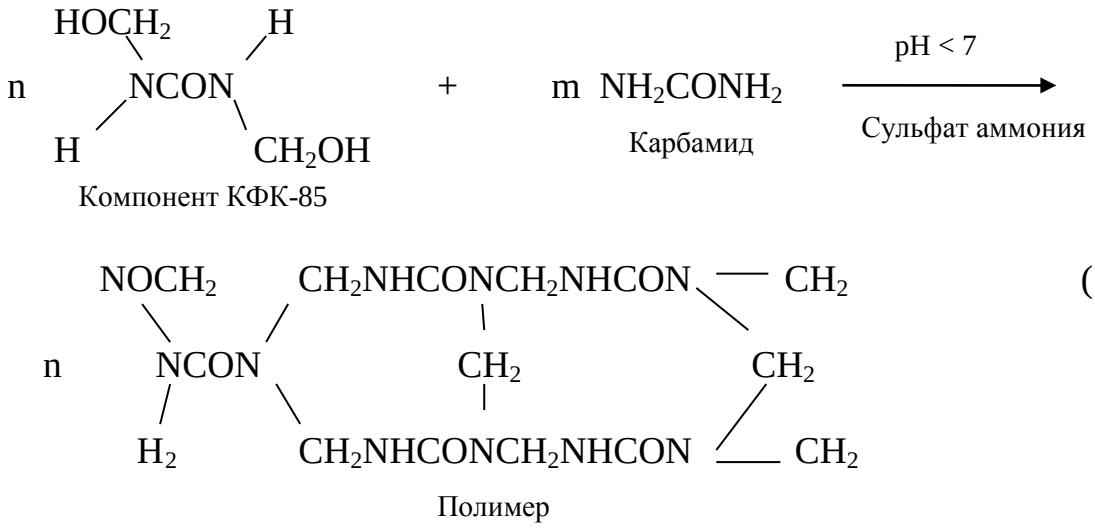
Осадок сточных вод содержит основные элементы питания растений [29], в особенности N и P, различные микроэлементы, улучшает физические свойства почвы, структуру, водоудерживающую способность, влагоперенос.

4 Технология разработки состава удобрения пролонгированного действия

4.1 Получение составов удобрения пролонгированного действия. Анализ полученных составов удобрения на растворимость

Для разработки фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия будут использованы следующие компоненты: сера, фосфоритовая мука, карбамидоформальдегидный концентрат (КФК), карбамид, сульфат калия, ил, сульфат аммония.

Использование карбамидоформальдегидного концентрата в реакции с карбамидом при смешивании с сульфатом аммония позволяет получать высококонцентрированные удобрения в твердой форме [7]:



(1)

1) В фарфоровый стакан объёмом 1000 мл насыпали 120 г карбамида и добавили 50 г карбамидоформальдегидного концентрата. Содержимое стакана нагрели при перемешивании до 75-85°С. По истечении 8-11 минут, добавили 3,4 г сульфата аммония, 30 г фосфоритной муки, 30 г сульфата калия.

Смесь тщательно перемешиваем и выгружаем. Полученное удобрение изображено на рисунке 4.1.

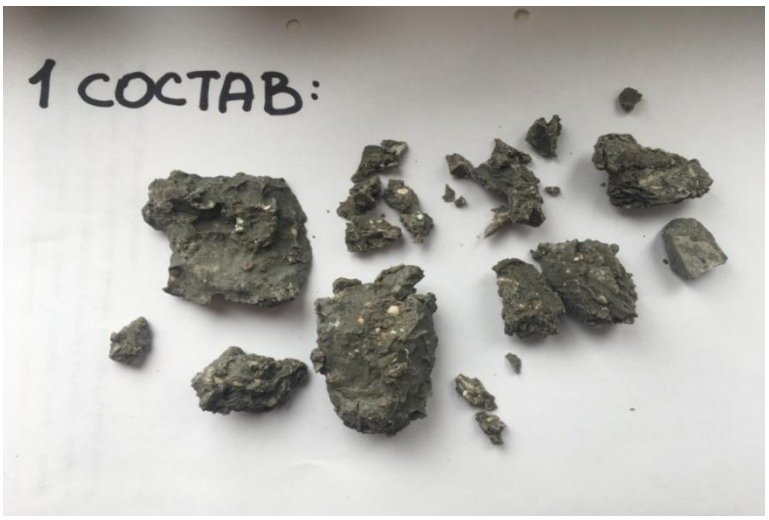


Рисунок 4.1 – Полученное удобрение №1

2) В фарфоровый стакан объёмом 1000 мл насыпали 120 г карбамида и добавили 50 г карбамидоформальдегидного концентрата. Содержимое стакана нагрели при перемешивании до 75-85°С. По истечении 8-11 минут, добавили 3,4 г сульфата аммония, 30 г фосфоритной муки, 30 г сульфата калия и 2 г серы. Полученное удобрение изображено на рисунке 4.2.

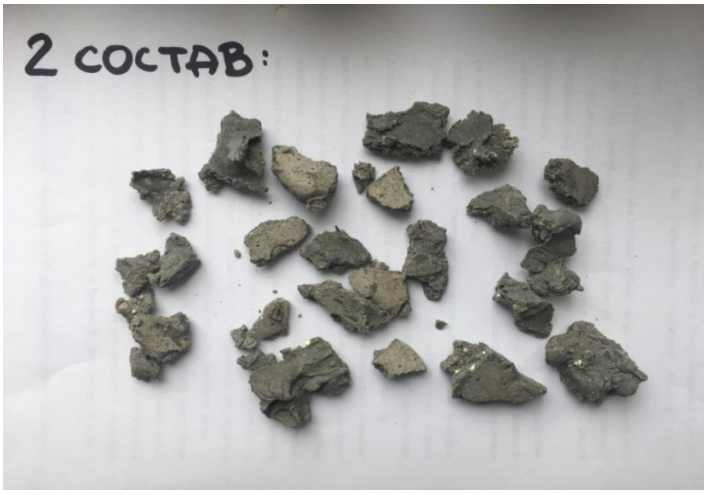


Рисунок 4.2 – Полученное удобрение №2

3) В фарфоровый стакан объёмом 1000 мл насыпали 120 г карбамида и добавили 50 г карбамидоформальдегидного концентрата. Содержимое стакана нагрели при перемешивании до 75-85°С. По истечении 8-11 минут, добавили 3,4 г сульфата аммония, 30 г фосфоритной муки, 30 г ила. Смесь перемешали и выгрузили. Полученное удобрение изображено на рисунке 4.3.

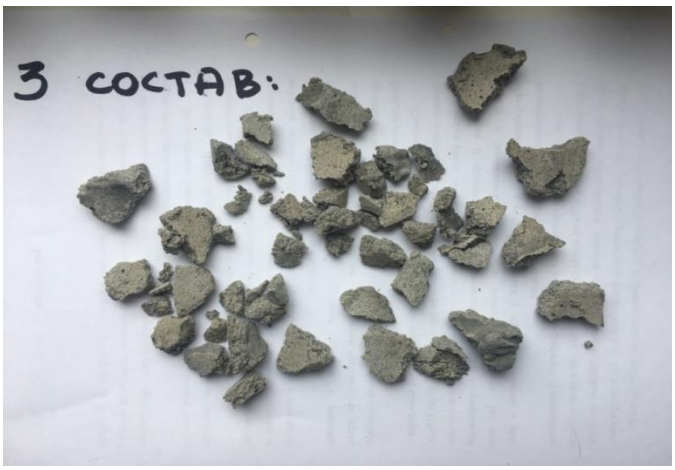


Рисунок 4.3 – Полученное удобрение №3

Состав комплексных удобрений представлен в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Состав полученных удобрений

Удобрение	Содержание, г					
	Азот	Фосфор	Калий	Магний	Сера	Кальций
№1	52,2	7,0	15,0	1	5,4	12
№2	52,2	7,0	15,0	1	7,4	12
№3	54,2	7,6	0,01	0,3	0,85	12

Далее исследуем составы удобрения на растворимость.

Удобрения массой 5 г размололи, поместили в стакан и добавляли 50 мл дистиллированной воды. Содержимое перемешивали при 20-25 градусов в течение 20 минут и выливали через бумажный фильтр в воронку. Отфильтрованный осадок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 60–70 градусов.

Эффект пролонгации в % рассчитывали по формуле [25]:

$$ЭП = (m_1 – m_2)\cdot 100/5, \quad (2)$$

где m_1 – масса фильтра и осадка после высушивания в шкафу;

m_2– масса бумажного фильтра (5 – масса удобрения, г).

Полученные результаты представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Данные эффекта пролонгации

Удобрение	%
№1	38
№2	39
№3	44

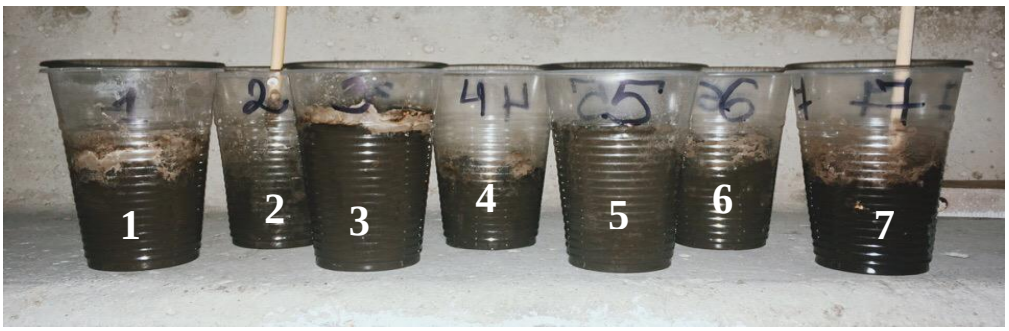
Из таблицы 4.2 можно увидеть, что в не зависимости от состава получаемого удобрения эффект пролонгации варьирует в небольших пределах.

Удобрения, которые мы получили экспериментальным путем, обладают длительным действием, из-за этого не требуется вносить его часто, период его действия рассчитан на сезон. Лучше всего заделывать удобрения во влажный слой почвы в район активной деятельности корневой системы большинства растений — 15-20 см [27].

При анализе существующих на рынке удобрений с примерно таким же составом, было предположено, что данное удобрение больше всего подойдет для весенней посадки и весенней подкормки. Но обязательно необходим более детальный выбор сельскохозяйственных культур для проведения точного эксперимента и получения достоверных результатов. Так же существует необходимость в расчете дозировки, выбора способа внесения и концентрации полученных удобрений.

Произведем проверку на всхожесть семян с данными удобрениями.

Опыт №1. Для оценки всхожести взяли землю, которая находилась вдоль дорог (иначе в хорошем покупном грунте может вырасти любое растение и без удобрений). Исходя из данных 30г на $м^2$, было взято 5-8 грамм удобрения на 50-90 грамм земли (рисунок 4.4). Удобрения №4 и №5 взяты для сравнения. Состав удобрения №4: карбамид, кфк, сульфид амина. Состав удобрения №5: карбамид, кфк, сульфат аммония.



1 – удобрение №1; 2 – удобрение №2; 3 – удобрение №3; 4 – удобрение №4; 5 – удобрение № 5; 6 – земля без удобрений; 7 – покупной грунт с покупными удобрениями

Рисунок 4.4 – Опыт №1

На следующий день после рассады горчицы, в стакане №7 уже появились первые ростки. В стакане №4 все семена горчицы почернели. На третий день после посева, в стаканах №1, 2, 3, 4 все семена почернели (рисунок 4.5) .

Рисунок 4.5 – Содержимое стаканов №1,2,3,4

Было предположено, что внесено удобрений больше нормы. Это подтвердилось тем, что на 5 день после посева в стакане №6 (земля без удобрений) начали появляться ростки. Решено провести опыт №2, с более точными расчетами масс земли и удобрений.

Опыт №2. В каждый стакан внесли ровно по 50 грамм земли и 5 грамма удобрения. Посеяли горчицу. На следующий день опыта ни в одном стакане не проросло ни одного ростка. В стакане №4 опять почернели все семена. На пятый день в шестом стакане начали прорастать ростки. В других стаканах

ничего не проросло (рисунок 4.6).

Рисунок 4.6 – Опыт №2, пятый день

Возможно, опять было нарушено количество вносимого удобрения или выбран неправильный способ внесения. Решено проводить третий опыт.

Из опытов 1 и 2 сделан вывод, что с покупным удобрением на покупном грунте ростки появляются на следующий день после рассады, а на земле, взятой вдоль дороги, ростки появляются на 5 день.

Опыт №3. В третьем опыте было взято 2,5 грамма удобрения, их растворили в 1 литре воды. Удобрения растворяются плохо (кроме удобрений №4 и №5), часть удобрения уходит в осадок, которое переходит во взвешенное состояние при перемешивании. Земли было взято 50 грамм, посеяв горчицу, сразу полили водой с удобрением, примерно 25 мл воды.

На второй день после этого в стаканах №1, 2, 3 появились ростки. Второй день также поливали раствором из удобрений и воды. На третий день полива ростки иссохли и перестали расти (рисунок 4.7).

Рисунок 4.7 – Опыт №3, день 3

Абсолютно точно была превышена дозировка удобрения. Начали проводить опыт №4.

Опыт №4. Опыт №4 отличается от опыта №3 только тем, что удобрение вносится единоразово, остальной полив осуществляется обычной водой. На следующий день во всех трех стаканах начали виднеться ростки. Далее все проходило в обычном режиме: горчица росла.

Из этого следует вывод: данное удобрение лучше всего разводить водой, на 1 литр воды 1,5-2,5 грамма удобрения. Вносить в почву его нужно не более одного раза. Но для того, чтобы точно определить, в какое время года его лучше вносить, каким растениям удобрение больше подходит, нужны фундаментальные знания, поэтому пока что с этим возникают трудности.

Рассчитаем действительно возможный урожай (ДВУ) за счет внесения данных минеральных удобрений [26]. Исходя из таблицы 4.1, предположим, что в почву будет внесено 52 кг азота, 7 кг фосфора и 15 кг калия.

ДВУ рассчитывается по формуле [26]:

$$\text{ДВУ} = \frac{X}{B}, \tag{3}$$

где ДВУ – это действительно возможный урожай;

X – сумма усвоенных минеральных элементов питания, кг/га;

B – вынос какого-либо питательного элемента, кг/ц.

1. Рассчитаем ДВУ для озимой пшеницы:

Расчет $ДВУ_{азот}$. Азот усваивается озимой пшеницей всего на 60%; азота было внесено 52 кг. Из 100 кг внесенного азота усвоится 60 кг, тогда из 52 кг – Х кг. Из пропорции рассчитаем количество азота, которое может быть усвоено озимой пшеницей:

$$X = (52 * 60) / 100 = 31 \text{ кг.}$$

Тогда $ДВУ_{азот}$ озимой пшеницы составит ($B_N = 3,0$):

$$ДВУ_N = 31 / 3 = 10 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{фосфор}$. Пшеницей фосфор усваивается только на 20 %.

Если из 100 кг фосфора усвоится только 20 кг, тогда из 7 кг будет усвоено – Х кг. Из этой пропорции рассчитаем количество фосфора, которое может быть усвоено озимой пшеницей.

$$X = (7 * 20) / 100 = 1,4 \text{ кг.}$$

$ДВУ_{фосфор}$ озимой пшеницы составит ($B_{фосфор} = 1,1$):

$$ДВУ_{фосфор} = 1,4 / 1,1 = 1,3 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{калий}$. Озимой пшеницей калий из минеральных удобрений усваивается на 50 %. Из 100 кг внесенного калия усвоится 50 кг, тогда из 15 кг – Х кг. Из этой пропорции рассчитаем количество калия, которое может быть усвоено озимой пшеницей:

$$X = (15 * 50) / 100 = 7,5 \text{ кг.}$$

$ДВУ_{калий}$ озимой пшеницы составит ($B_K = 2,5$):

$$ДВУ_P = 7,5 / 2,5 = 3 \text{ ц/га.}$$

Далее по аналогии рассчитаем ДВУ для свеклы, ячменя и кукурузы.

2. Расчет ДВУ для сахарной свеклы:

Расчет $ДВУ_{азот}$ ($B_{азот} = 0,9$ кг/ц):

$$X = (52 * 50) / 100 = 26,0 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{азот} = 26 / 0,9 = 28,3 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{фосфор}$ ($B_{фосфор} = 0,4$ кг/ц):

$$X = (7 * 15) / 100 = 1{,}05 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{фосфор} = 1{,}05 / 0{,}4 = 2{,}6 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{калий}$ ($В_{калий}$ = 1,4 кг/ц):

$$X = (15* 50) / 100 = 7{,}5 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{калий} = 7{,}5 / 1{,}4 = 5{,}7 \text{ ц/га.}$$

3. Расчет ДВУ для ячменя:

Расчет $ДВУ_{азот}$ ($В_{азот}$ = 2,5 кг/ц.)

$$X = (52 * 60) / 100 = 31 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{азот} = 31 / 2{,}5 = 12{,}6 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{фосфор}$ ($В_{фосфор}$ = 1,0 кг/ц.)

$$X = (7 * 20) / 100 = 1{,}4 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{фосфор} = 1{,}4 / 1{,}0 = 1{,}4 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{калий}$ ($В_{калий}$ = 2,0 кг/ц.)

$$X = (15* 50) / 100 = 7{,}5 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{калий} = 7{,}5 / 2{,}0 = 3{,}75 \text{ ц/га.}$$

4. Рассчитаем ДВУ для кукурузы:

Расчет $ДВУ_{азот}$ ($В_{азот}$ = 0,26 кг/ц.)

$$X = (52 * 65) / 100 = 33{,}8 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{азот} = 33{,}8 / 0{,}26 = 125{,}0 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{фосфор}$ ($В_{фосфор}$ = 0,13 кг/ц.)

$$X = (7 * 20) / 100 = 1{,}4 \text{ кг.}$$

$$ДВУ_{фосфор} = 1{,}4 / 0{,}13 = 10{,}2 \text{ ц/га.}$$

Расчет $ДВУ_{калий}$ ($В_{калий}$ = 0,43 кг/ц.)

$$X = (7 * 65) / 100 = 4{,}55 \text{ кг.}$$

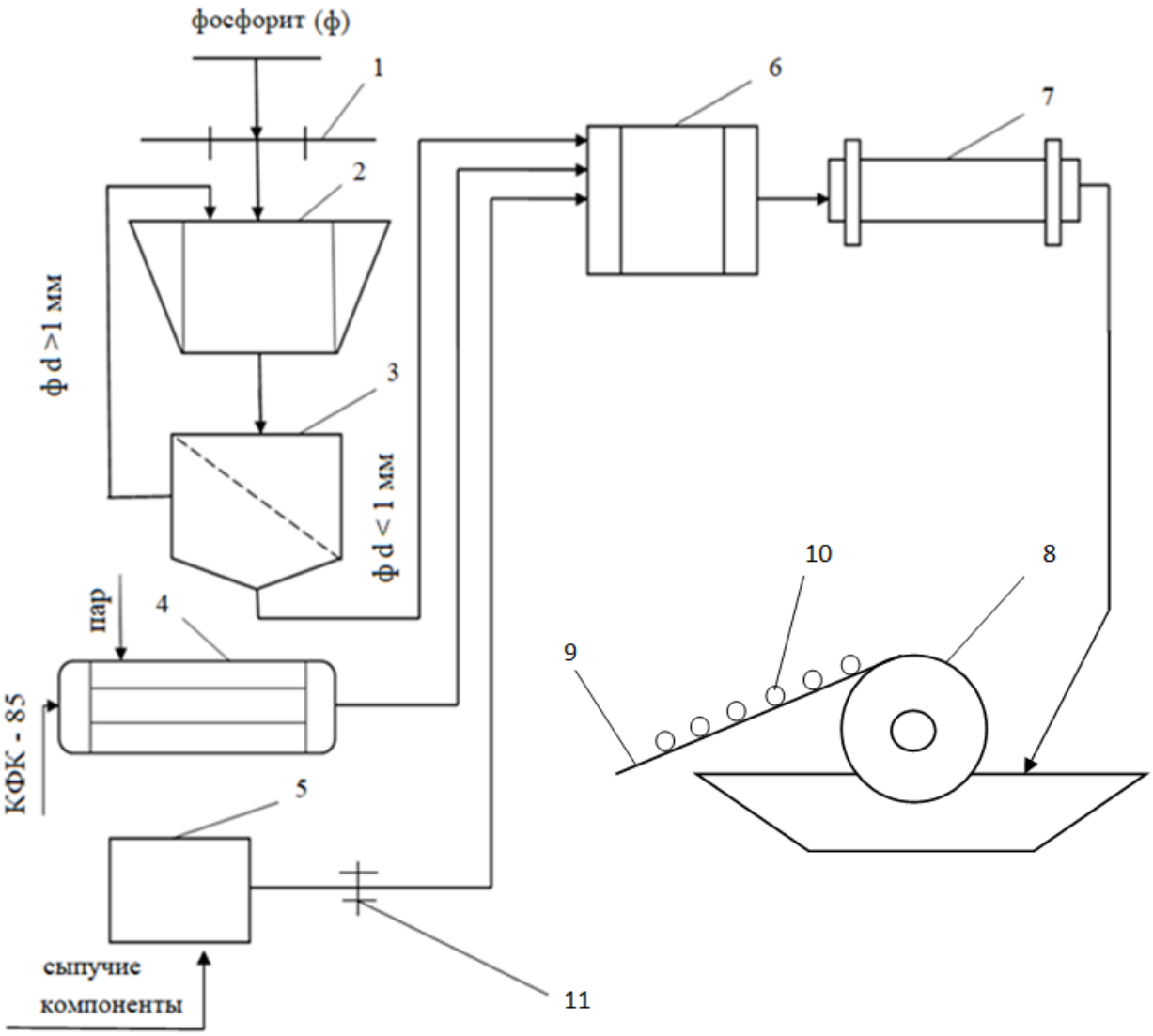
$$ДВУ_{калий} = 4{,}55 / 0{,}43 = 10{,}58 \text{ ц/га.}$$

5 Разработка технологической схемы получения фосфорсодержащих удобрений пролонгированного действия

На рисунке 5.1. представлена комплексная схема переработки низкокачественного фосфоритного сырья, отходов производств и илового осадка в пролонгированное удобрение. Данная технологическая схема установки предполагает возможность варьирования исходного сырья, например, в бункер с сыпучими компонентами можно добавить как высушенный отработанный активный ил, так и низкокачественную серу с сульфатом калия.

Сырье с содержанием фосфора < 20% дробят (2), классифицируют в классификаторах (3),крупные куски размером более 1 мм отправляются обратно в дробилку, мелкие куски (d< 1 мм) поступают в смеситель (6). В теплообменник (4) подается карбамидоформальдегидный концентрат и карбамид, где подогревается до температуры 80-90°С. Разогретый КФК-85,карбамид и сыпучие компоненты (высушенный избыточный активный ил, сера, сульфат калия и т.д.) из бункера (5) так же подаются в смеситель. Таким образом, все компоненты поступают в смеситель и перемешиваются 5-10 мин.

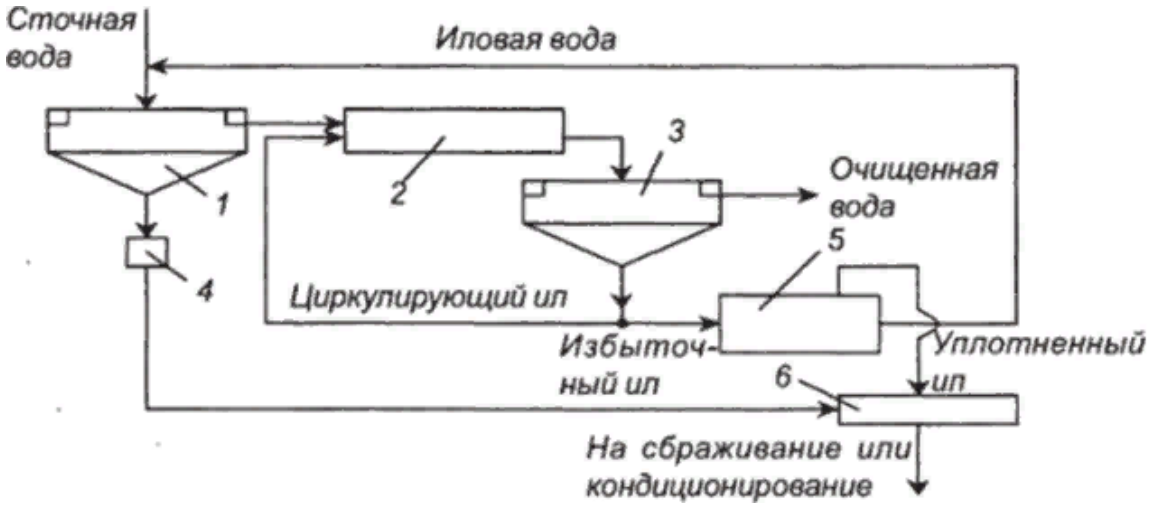
Далее удобрение подается во вращающуюся печь (7) на 10 минут (температура в печи не более 85°С), после печи удобрение подается в барабанный кристаллизатор (8), охлаждается, затвердевает и далее измельчается ножом (9).



1, 11 – дозаторы; 2 – дробилка; 3 – классификатор; 4 – теплообменник; 5 –бункер с сыпучими компонентами; 6 – смеситель; 7 – вращающаяся печь; 8 –барабанный кристаллизатор; 9 – измельчитель; 10 – готовое удобрение

Рисунок 5.1 –Технологическая схема получения пролонгированного удобрения

Далее произведем расчет материального баланса. Для расчета материального баланса изображаем схему, представленную на рисунке 5.2.



1 — первичный отстойник; 2 — аэротенк; 3 — вторичный отстойник; 4 — уплотнитель осадка из первичного отстойника; 5 — флотатор; 6 — емкость для уплотненного ила

Рисунок 5.2 – Схема образования активного ила

Исходные данные:

доза ила $\alpha = 4$ г/л;

общее количество производственных сточных вод $V = 35$ м^3/сутки;

плотность активного ила $\rho = 1{,}1$ т/м^3;

влажность удаленного ила $\omega_1 = 99{,}6$ %;

влажность при высыхании ила $\omega_2 = 35$ %.

1) Для начала рассчитаем массу отходов отработанного активного ила по формуле 1:

$$M_{отх} = V \cdot \alpha \cdot \rho \cdot 10^{-3}, \quad (4)$$

где $M_{отх}$ – масса отходов отработанного активного ила, т/сутки;

V – общее количество производственных сточных, м^3;

ρ – плотность активного ила, т/м^3.

$$M_{отх} = 35000 \cdot 4 \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-3} = 154 \text{ т/сутки}.$$

2) Рассчитаем массу отхода с учетом влажности по формуле 2:

$$M = \frac{M_{отх} \cdot (\omega - \omega_1)}{100 - \omega_2}, \quad (5)$$

где

M – масса отхода с учетом влажности, т;

ω – влажность ила в составе сточных вод, %;

ω_1 – влажность удаленного ила, %;

ω_2 – влажность при высыхании ила, %.

$$M = \frac{154 \cdot (100 - 99{,}6)}{100 - 35} = 0{,}95 \quad \text{т/сутки.}$$

Данный вид отхода мы используем в качестве удобрения.

В таблице 5.1 представлен исходный состав пролонгированного удобрения.

Таблица 3.6 - Исходный состав пролонгированного удобрения

Сырье	Массовое соотношение, %
Карбамидоформальдегидный концентрат (КФК-85)	21
Карбамид	51
Фосфорит	12
Сульфат аммония	3
Отработанный активный ил	13
ИТОГО: Удобрение	100

Исходя из исходного состава и массы полученного отхода, рассчитаем массы остальных реагентов.

3) Рассчитаем массу полученного удобрения по формуле 3:

$$M_у = (M \cdot \omega_у) / \omega_{ил}, \quad (6)$$

где

$M_у$ – масса удобрения, т;

$\omega_у$ – массовая доля удобрения, %;

$\omega_{ил}$ – массовая доля ила, %.

$$M_у = (0{,}95 \cdot 100) / 13 = 7{,}3 \text{ т/сутки.}$$

4) Рассчитаем массу карбамидоформальдегидного концентрата по формуле 4:

$$M_{КФК\text{-}85} = (M_у \cdot \omega_{КФК\text{-}85}) / \omega_у, \quad (7)$$

где

$\omega_{КФК\text{-}85}$ – массовая доля КФК-85, %.

$$M_{КФК\text{-}85} = (7{,}3 \cdot 21) / 100 = 1{,}53 \text{ т/сутки.}$$

5) Рассчитаем массу карбамида по формуле 5:

$$M_{карбамид} = (M_у \cdot \omega_{карбамид}) / \omega_у, \quad (8)$$

где

$\omega_{карбамид}$ – массовая доля карбамида, %.

$$M_{карбамида} = (7{,}3 \cdot 51) / 100 = 3{,}723 \text{ т/сутки.}$$

6) Рассчитаем массу фосфорита по формуле 6:

$$M_{фосфорит} = (M_у \cdot \omega_{фосфорит}) / \omega_у, \quad (9)$$

где

ω_{H2O} – массовая доля фосфоритов, %.

$$M_{фосфорита} = (7{,}3 \cdot 12) / 100 = 0{,}87 \text{ т/сутки.}$$

7) Рассчитаем массу сульфата аммония по формуле 7:

$$M_{NH4SO4} = (M_у \cdot \omega_{NH4SO4}) / \omega_у, \quad (10)$$

где

ω_{NH4SO4} – массовая доля сульфата аммония, %.

$$M_{NH4SO4} = (7{,}3 \cdot 3) / 100 = 0{,}219 \text{ т/ сутки.}$$

Сведем полученные данные в таблицу 5.2.

Таблица 5.2 – Материальный баланс

Сырье	Массовое соотношение, %	Масса, т/сутки
КФК-85	21	1,53
Карбамид	51	3,72
Фосфорит	12	0,87
Сульфат аммония	3	0,21
Отработанный активный ил	13	0,95
ИТОГО: Удобрение	100	7,3

Произведем анализ преимуществ предлагаемой технологии.

Как уже известно, на фоне непрерывного истощения источников высококачественного минерального сырья необходимо осуществлять поиск инновационных технологий получения минеральных удобрений с применением нетрадиционного агрорудного сырья и отходов производств, плюс ко всему, все способы переработки и утилизации отработанного активного ила приводят к новым экологическим проблемам. Например, при процессе захоронения осадков активного ила не избежать проникновения загрязняющих веществ в почву и подводные воды [32]. При размещении на полигоне выделяются токсичные газы. Сжигание так же приводит к выделению парникового газа диоксида углерода. Но использование отработанного активного ила в качестве добавки в органические минеральные удобрения имеет ряд преимуществ:

1. Возможность переработки отработанного активного ила.

2. Получение удобрений с низкой растворимостью в воде.

3. Низкие экономические затраты.

4. Полученные удобрения пролонгированного действия хорошо усваиваются растениями.

5. Увеличение коэффициента использования удобрений.

6. Снижение загрязнения окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе бакалаврской работы был произведен анализ существующих удобрений, в результате анализа были выявлены их основные недостатки: высокая растворимость, использование высококачественного сырья, закисление почвы.

Было проанализировано сырье для получения минеральных удобрений, рассмотрены месторождения серы и фосфоритов в Самарской области. Предложен вариант использования высушенного активного ила в качестве добавки к удобрениям.

В экспериментальной части работы были разработаны три состава удобрений с различным компонентным составом. Для разработки фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия были использованы следующие компоненты: сера, фосфоритовая мука, карбамидоформальдегидный концентрат (КФК), карбамид, сульфат калия, ил, сульфат аммония. Поставлен ряд опытов на всхожесть семян с данными удобрениями, в результате опытов сделан вывод, что данное удобрение нужно разводить в 1 литре воды в количестве 2,5 г. Вносить в весеннее время при посеве семян.

Опытным путем был доказан эффект пролонгированности полученных удобрений. Эффект пролонгации варьируется от 38 до 44%. Данные удобрения имеют низкую растворимость, следовательно, будут дольше оставаться в почве.

Был рассчитан действительно возможный урожай для озимой пшеницы, сахарной свеклы, ячменя и кукурузы при внесении полученных удобрений.

Разработана принципиальная схема переработки низкокачественного фосфоритного сырья, отходов производств и илового осадка в удобрение, а также был рассчитан материальный баланс для предложенной установки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проблема загрязнения окружающей среды сточными водами и ее решение [Электронный ресурс]. – URL : http://www.flotenk.ru/articles/problema-zagryazneniya-okruzhayushchey-sredy-stochnymi-vodami-i-ee-reshenie/ (дата обращения 23.04.2019).

2. Горелова, О.М., Титова, К.Ю. Исследования по утилизации избыточного активного ила [Электронный ресурс] / О.М. Горелова, К.Ю. Титова. – URL : http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2015_04_1/pdf/114gorelova.pdf (дата обращения 25.04.2019).

3. Решетов, Н.Г., Олейник, А.С. Проблемы очистки и утилизации осадков сточных вод [Электронный ресурс] / Н.Г Решетов, А.С. Олейник. – URL : http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/geograph/2001/01/reshetov.pdf (дата обращения 05.04.2019).

4. Жмакин, М. Все об удобрении / М. Жмакин. - Москва, 2011, 81с.

5. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А. И. Ермакова. — изд. 28-6, переработанное и дополненное — М. : Интеграл-Пресс. — 728 с.

6. Сульфат аммония (аммоний сернокислый): свойства, внесение в почву [Электронный ресурс]. – URL : https://udobreniya.info/promyshlennye/sulfat-ammoniya/ (дата обращения 15.04.2019).

7. Назарова, А. С., Шевченко, Ю. Н. Разработка азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия [Электронный ресурс] / А.С. Назарова, Ю. Н. Шевченко. – URL : https://dspace.tltsu.ru (дата обращения 25.05.2019).

8. Органические удобрения для почвы – внесение, виды [Электронный ресурс]. – URL : https://plodorod.net/vidy-udobrenij/organicheskie/ (дата обращения 25.03.2019).

9. Кузнецова, Л.А. Учебно-методическое пособие для лабораторных занятий и самостоятельной работы по курсу «Система удобрения» для студентов бакалавриата по направлению подготовки Агрохимия и агропочвоведение, профиль Агроэкология: учебно-методическое пособие [Электронный ресурс] / Л.А. Кузнецова, Б.С. Кондрашин. — Электрон. дан. — Орел : ОрелГАУ, 2016. — 99 с. - URL : http://en.orelsau.ru/cathedra/kafedra-zemledeliya-agrokhimii-i-agropochvovedeniya/metodicheskaya-rabota-kafedry/ (дата обращения 23.04.2019)

10. Корчагин, В.А. Инновационные технологии возделывания полевых культур в АПК Самарской области: учебное пособие / В.А. Корчагин, С.Н. Шевченко, С.Н. Зудилин, О.И. Горянин. – Кинель: РИЦ СГСХА, 2014.– 192с.

11. Природа России. Самарская область [Электронный ресурс]. – URL:http://www.priroda.ru/regions/earth/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=557&ID=6228 (дата обращения 25.05.2019).

12. Почвы Самарской области [Электронный ресурс]. – URL : http://domorost.ru/maps/country/rossiya/region/samarskaya-oblast/type/soil (дата обращения 15.03.2019).

13. Федоров, А.А., Пригода, Н.Н. Полезные ископаемые Самарской области. Твердые неметаллические. Подземные воды. Углеводороды / Ерофеева Н.Л., Пригода Н.Н., Соколов Е.Я., Федоров А.А. – Самара : Издательский дом «Агни» – 168 с.

14. Круглова, А. Д., Чаплыгина, В. В. Самарские месторождения серы: история разработок и причины закрытия // Юный ученый. — 2017. — №2.2. — С. 57-58. - URL : http://yun.moluch.ru/archive/11/828/ (дата обращения 31.05.2019).

15. Зайцева, З.В. Методы интенсификации биологической очистки сточных вод в аэротенках / З.В. Зайцева // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2010. — № 2. — С. 90-91

16. Корзун, Н.Л. Биотехнологии очистки сточных вод городов и предприятий: учебное пособие для лекционных и практических занятий магистрантов специальностей 270800 «Строительство», магистерской программы 27080.68 «Инновационные технологии водоотведения, очистки сточных вод, обработки и утилизации осадков» (ВВм)/ Корзун Н.Л.— Саратов: Вузовское образование, 2014.— 187 c.

17. Очистка сточных вод в аэротенках // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2014. — № 2. — С. 90-91

18. Технология очистки сточных вод: учебное пособие/ А.Б. Ярошевский [и др.].— Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016.— 84 c.

19. Ветошкин, А.Г. Технические средства инженерной экологии : учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 424 с.

20. Попов, Н.С. О структуре системы управления процессом биологической очистки сточных вод / Н.С. Попов, О.В. Пещерова, М.Т. Чан. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. — 2015. — № 3(57). — С. 34-45.

21. Ветошкин, А.Г. Основы инженерной экологии : учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 332 с.

22. Соколов, Р.С. Химическая технология: Учебное пособие для студ. высш. учеб, заведений: В 2 т. - М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2003. - Т.1 Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. - 368 с.

23. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии : учебное пособие / Д.А. Баранов. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 408 с.

24. Боркина, Г.Г. Химия и технология органоминеральных удобрений : учебное пособие / Г.Г. Боркина, А.Л. Перкель. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2018. — 112 с.

25. Карпов, М.С., Афанасьев, С.В. Разработка ресурсосберегающей технологии получения удобрений пролонгированного действия

[Электронный ресурс] / М.С. Карпов, С.В. Афанасьев. – URL : https://dspace.tltsu.ru (дата обращения 25.04.2019).

26. Каюмов, М.К. Программирование сельскохозяйственных культур. – М.: Россельхозиздат. – 320 с.

27. Павельева, А.А., Шевченко, Ю.Н. Получение смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила с очистных сооружений [Электронный ресурс] / А.А Павельева, Ю.Н. Шевченко. – URL : https://dspace.tltsu.ru (дата обращения 12.05.2019).

28. Hospido, A., Moreira, T., Martin, M. et al. Int J Life Cycle Assessment [Electronic resource] / A. Hospido, T. Moreira. – URL : https://doi.org/10.1065/lca2005.05.210 (appeal date 01.06.2019).

29. XinWang, TaoChen, YinghuaGe, Yongfeng Jia Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors [Electronic resource] – URL : https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.046 (appeal date 02.06.2019).

30. Petra Marschner, Ellen Kandeler, Bernd Marschner Structure and function of the soil microbial community in a long-term fertilizer experiment [Electronic resource] / Petra Marschner, Ellen Kandeler. – URL : https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00297-3 (appeal date 01.06.2019).

31. Kurihara, K. Urban and industrial wastes as fertilizer materials // Organic matter and rice, pp 193-215.

32. Okoye, Frances, Elsayed Elbeshbishy «Improper Disposal of Household Hazardous Waste: Landfill/Municipal Wastewater Treatment Plant.» [Electronic resource] / In Municipal Solid Waste Management. IntechOpen, 2019 – URL : https://www.intechopen.com/online-first/improper-disposal-of-household-hazardous-waste-landfill-municipal-wastewater-treatment-plant (appeal date 04.06.2019).