

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

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и
нефтехимии
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Исследование осадков очистных вод с целью их вторичного использования на
примере ПАО «Тольяттиазот»

Студент

Т.А. Захарова
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.п.н., доцент М.В. Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	9
1.1 Анализ использования осадков сточных вод промышленных предприятий как вторичного сырья	9
1.2 Использование осадка сточных вод как сырья.....	12
1.3 Исследование требований к осадкам сточных вод для дальнейшего использования.....	25
1.4 Состав и свойства осадков сточных вод	26
1.5 Проведение патентного поиска в области методов переработки и утилизации осадков сточных вод	29
1.6 Требования к агрохимикатам.....	36
1.7 Выбор методологической базы для исследования осадков сточных вод.....	38
Глава 2 Исследование осадков сточных вод ПАО «Тольяттиазот»	40
2.1 Экспериментальные исследования осадков сточных вод.....	40
2.1.1 Отбор проб для анализа.....	40
2.1.2 Анализ пробы ила	40
2.2 Формирование перечня загрязняющих веществ в осадках сточных вод.....	42
2.3 Анализ возможного использования осадков сточных вод на основе экспериментов	46
Глава 3 Моделирование процесса пиролиза осадков сточных вод.....	50
3.1 Описание физической модели процесса пиролиза осадков сточных вод в лабораторных условиях	50
3.2 Лабораторное исследование осадков сточных вод с очистных сооружений ПАО«Тольяттиазот»	54
3.3 Экспериментальные исследования осадков сточных вод.....	55

3.3.1 Химический анализ модельной смеси пробы осадка сточных вод	56
3.3.2 Эксперимент по росту растений.....	61
3.3.3 Эксперимент по определению токсичности по смертности тест – объекта <i>Daphnia magna</i> Straus в лабораторных условиях	70
Глава 4 Техническое решение по использованию осадков сточных вод.....	72
4.1 Разработка технического решения по вторичному использованию осадков сточных вод	72
4.2 Выбор оборудования термической переработки осадков сточных вод.....	75
4.3 Выбор и расчет сельскохозяйственного удобрения на основе осадка сточных вод	80
4.4 Установка переработки осадков сточных вод при получении вторичного сырья	82
4.5 Установки переработки	86
4.6 Основные этапы технологического процесса переработки осадков сточных вод	87
4.7 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод.....	88
Заключение	91
Список используемых источников.....	93

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

В настоящее время образуется большое количество сточных вод и, как следствие, образуется большое количество осадков сточных вод после их переработки. Размещение отходов сточных вод производится на иловых полях, которые отчуждают огромные территории. В мире образуется приблизительно 83 млн тонн в год осадков сточных вод (ОСВ), с учетом влажности общая масса мировых осадков составляет приблизительно 4,15 миллиардов тонн, из которых 100 миллионов тонн образуются в России. В условиях повышения требований к рациональному использованию природных ресурсов возникает необходимость их эффективного использования или утилизации. На территории городского округа Тольятти находятся несколько объектов (биологических очистных сооружений), на которых образуется осадки сточных вод, размещение которых осуществляется на иловых полях, что негативно влияет в целом на окружающую среду и снижает возможность рационального использования природных ресурсов, в частности земельного ресурса.

Объект исследования: методы утилизации осадков сточных вод на очистных сооружениях.

Предмет исследования: компонентный состав осадков сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот».

Цель: снижение количества накопления осадков сточных вод на иловых полях очистных сооружений промышленных предприятий за счет их вторичного использования в качестве составной части сельскохозяйственного удобрения.

Гипотеза исследования состоит в предположении возможности использования осадков сточных вод, образующихся на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» в качестве составной части сельскохозяйственного удобрения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Провести анализ методов утилизации осадков сточных вод, образующихся на очистных сооружениях, и использования их как вторичного сырья.

1) Провести качественный и количественный анализы осадков сточных вод, образующихся на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот».

2) Предложить техническое мероприятие по вторичному использованию осадков сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот».

Теоретико – методологическую основу исследования составили научные труды отечественных: А. Д. Анисимового, Б. А. Дмитревского, Н. Е. Ермоленко, М. В. Киселева, С. И Левшина, А. И. Степаненко – патент 2704292 Российская Федерация, МПК7 C05G 1/ 00; C05F 7/ 00; C05C 1/ 00; C05C 9/ 00; C05B 1/ 04; C05D 1/ 02 Минеральное удобрение, и зарубежных ученых: Bartłomiej Michał Cieślak Аналитические и законодательные проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод, Holger Kirchmann От сельскохозяйственного использования осадка сточных вод до извлечения питательных веществ: перспективы почвоведения, в области анализа и использования осадков сточных вод.

Для настоящего исследования базовыми явились работы А. Д. Анисимового, Б. А. Дмитревского, Н. Е. Ермоленко, М. В. Киселева, С. И Левшина, А. И. Степаненко Патент № RU 2 704 292 C1 «Минеральное удобрение».

Методы исследования: анализ литературных источников, ГОСТы, ПНДФы и СанПиНы, аналитические исследования, расчеты технологических процессов и оборудования.

Опытно-экспериментальная база исследования: исследования проводились на экспериментальной установке с использованием ресурсов лаборатории «Утилизация и рециклинг отходов» кафедры «Химическая

технология и ресурсосбережение» ТГУ, Национального аккредитованного центра лаборатория «Химия активированных ненасыщенных соединений» и аккредитованной лаборатории Филиала ФБУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии в Самарской области в г. Тольятти», лаборатории ПАО «Тольяттиазот».

Научная новизна исследования:

- 1) Предложение по оптимизации технологии переработки осадков сточных вод с использованием пиролизной установки.
- 2) Предложен состав сельскохозяйственного удобрения на основе осадков сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот».

Теоретическая значимость исследования заключается в анализе и систематизации научных трудов отечественных и зарубежных ученых, патентной и научной литературы по существующим способам переработки, утилизации и использования осадков сточных вод, выборе методик для определения качественного состава осадков сточных вод, в предложении оптимального состава осадков сточных вод для использования их в качестве удобрений.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оптимизации технологии переработки осадков сточных вод с использованием пиролизной установки, для обеспечения рационального использования образующихся на очистных сооружениях осадков сточных вод. В исследовании обоснована возможность использования оптимизированной технологии переработки осадков сточных вод для уменьшения отхода, и использования его в производстве сельскохозяйственного удобрения на примере ПАО «Тольяттиазот». Исследования прошли экспериментальную апробацию на пиролизной установке – физической модели, собранной в лабораторных условиях. Подобран, рассчитан и экспериментально подтвержден оптимальный состав сельскохозяйственного удобрения на основе осадков сточных вод. Для предложенной технологии проведен подбор оборудования в соответствии с требуемыми параметрами. Предложения по

оптимизации, их экологическая и ресурсная эффективность подтверждены лабораторными исследованиями.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: точным соблюдением методик при проведении экспериментальных исследований, используемые методики утверждены государственными аккредитационными органами, пробы использовались непосредственно с объекта исследования, оборудования, которое применялось в процессе исследования, из лабораторий, аккредитованных в федеральной системе аккредитации.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной и патентной литературы, выборе и обосновании предложенной технологии по переработке осадков сточных вод, подготовке и проведении экспериментальных исследований качественного состава осадков сточных вод, проектировании физической модели пиролизной установки для проведения исследований по использованию и оптимизации технологии переработки осадков сточных вод.

Проведена апробация методик при определении химического анализа осадка сточных вод на ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. Почвы. И СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. В ходе работы проведены экспериментальные исследования: по росту растений, по определению токсичности по смертности тест – объекта планктонных ракообразных (*Daphnia magna* Straus) в лабораторных условиях. Произведен подбор оборудования для переработки осадков сточных вод, подобран оптимальный состав сельскохозяйственного удобрения на основе осадков сточных вод, проведен материальный и энергетический балансы и технико-экономический расчет.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Его результаты докладывались на следующих

конференциях: V Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов «Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП – 2019)» Тольятти, 12 – 13.11. 2019 г. Тема доклада: «Подходы к качественному анализу осадков сточных вод с целью его вторичного использования», по результатам опубликована статья в сборнике.

На защиту выносятся:

Предложение по оптимизации технологии переработки осадков сточных вод при использовании низкотемпературной пиролизной установки с периодической загрузкой и с последующим использованием продукта пиролиза – углеродистого остатка (кокса) для получения оптимального состава сельскохозяйственного удобрения.

Структура магистерской диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемых источников, включающего 74 наименования, в том числе 5 иностранных источников. Объем работы составляет 101 страницу машинописного текста, содержит 17 рисунков, 34 таблицы, 1 формула.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Анализ использования осадков сточных вод промышленных предприятий как вторичного сырья

В результате биологической очистки сточных вод, основанной на питании микроорганизмов органическими веществами (белками, углеводами, органическими веществами и т.п.), которые находятся в сточных водах, образуется приблизительно 15,8 тонн в сутки отхода осадка сточных вод.

Осадки сточных вод – это твердая фракция группы отходов, состоящая из органических и минеральных веществ, выделенных в процессе очистки сточных вод методом отстаивания (сырой осадок), и комплекса микроорганизмов, участвовавших в биологическом процессе очистки сточных вод и исключаемых из технологического процесса (избыточный активный ил, осадок сточных вод, мертвый ил) [2].

Осадки сточных вод:

- грубые (задерживаемые решётками);
- тяжёлые, в том числе песок, (оседающие в песколовках);
- жиры и механические примеси (задерживаемые в отстойниках и жироловках);
- сырой осадок, в основном взвешенные вещества (оседающие в первичных отстойниках);
- активный ил (выпадающими в осадок из первичных отстойников при биологической очистке сточных вод).

«Ил – элементарные частички природного тела размером менее 0,001мм» [58].

На очистных сооружениях и сооружениях переработки сточных вод регулярно образуются осадки сточных вод, иловый осадок и активный ил,

которые в соответствии с федеральным классификационным каталогом отходов относятся к группе отходов V класса [67].

Осадки образуются непрерывно и относятся к крупнотоннажным отходам. Длительное накопление на территории очистных сооружений и сооружениях водоподготовки сточных вод практически невозможно, так как может привести к нарушению технологического режима работы сооружений и оказать неблагоприятное влияние на окружающую среду в связи развития микробиологических элементов [4].

В состав группы осадков сточных вод входят осадки, сформированные в разные периоды времени, обработанные различными способами и подвергнутые долговременной выдержке в естественных условиях на протяжении нескольких лет. Длительная выдержка обеспечила их дополнительное обезвоживание, стабилизацию и обеззараживание [8; 7].

Все производственные сточные воды с площадок завода направляются на узел контроля и подготовки сточных вод цех № 15 [54].

Мощность производства цеха нейтрализации и очистки промышленных стоков:

– проектная производительность очистных сооружений
10400м³/сут.;

– производительность 79482 м³/сут.

Схема расположения цеха № 15 ПАО «Тольяттиазот» – нейтрализации и очистки промышленных стоков представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема расположения цеха нейтрализации и очистки промышленных стоков (цех № 15 ПАО «Тольяттиазот»)

Основными способами переработки и утилизации иловых сточных вод в России являются следующие: захоронения (размещения) непосредственно на иловых площадках; метод прямого сжигания; анаэробное сбраживание; компостирование; стабилизация известью [22].

Главные недостатки практически всех этих методов – это применение дорогостоящих реагентов, высокое потребление энергоресурсов и образование вредных газов в процессе переработки [3; 4].

На иловых полях образуется ежедневно 20 кг/сут. «Накопление отходов в хранилищах на данный момент является одним из экологически опасных и экономически нецелесообразных способов» [12; 25; 32; 64; 69;

70]. В настоящее время накопление отходов считают экологически опасным и экономически нерентабельным способом [33].

Поэтому иловый осадок очистных сооружений рекомендуют перерабатывать. Переработка осуществляется в три этапа [34].

I этап – обеззараживание (производится дезинфицирующим средством, в котором основным компонентом является перекись водорода. Процесс обработки необходимо проводить в закрытом вентилируемом помещении).

II этап – детоксикация- вносится сорбент «Агроионит» и выдерживается около 2 часов.

III этап – обезвоживание.

После обработки ил используют:

- 1) источник топлива;
- 2) в производстве кормовых белков;
- 3) органоминеральное удобрение;
- 4) на свалках и полигонах ТКО;
- 5) для плодородия песчаных почв;
- 6) при производстве хлореллы.

Изучив существующие способы использования ил, можно отметить, что наиболее перспективный способ – это использования его в качестве удобрений. Что позволит не только уменьшить отходы отчистки сточных вод, но и использовать их в составе сельскохозяйственных удобрений.

1.2 Использование осадка сточных вод как сырья

Известно, в процессе работы очистных сооружений основным отходом является осадок сточных вод, который содержит в своем составе органические и неорганические вещества различного происхождения [1].

Использование осадка сточных вод в качестве вторичного сырья напрямую зависит от его химического состава [9].

Наиболее популярные методы управления осадками сточных вод, которые могут стать мощным инструментом при разработке новых методов вторичного использования осадков сточных вод, представлены все. Химический анализ рассматривают как важнейший инструмент на последующих этапах контроля технологических процессов и оценки качества осадка сточных вод, а также для поддержания и контроля за обработанным осадком сточных вод, поступающим в окружающую среду. Метод управления шламами обусловлен соблюдением правовых актов, касающихся управления шламами. Наиболее важные из них содержат информацию о допустимых концентрациях загрязняющих веществ, которые могут быть выброшены в окружающую среду, и наиболее важные декларации, касающиеся управления осадками сточных вод. Авторы считают, что аналитические методы и способы подготовки, могут быть использованы при мониторинге осадка сточных вод. Наиболее важными являются хроматографические методы, а так же методы, основанные на индуктивно связанной плазме и основанные на масс – спектрометрии [73].

Ряд исследований посвящены влиянию осадка сточных вод на качество почвы и роста сельскохозяйственных культур. Эксперименты коллектива авторов по влиянию удобрений двух видов на урожайность зеленой фасоли и белой редьки показали, что при внесении в почву компоста ила по сравнению с неорганическими удобрениями увеличивалась их урожайность и содержание хлорофилла. Химический анализ почвы и двух сельскохозяйственных культур не выявил накопления тяжелых металлов [63].

Осадок сточных вод обладает высоким ценным удобрительным потенциалом. Он известен как богатый источник питательных веществ: сухих веществ; белка, азота, фосфора, калия. Кроме того, он включает в себя большое количество органических веществ, что может способствовать биодоступности макро – и микроэлементов и улучшить структуру почвы. Осадок сточных вод обычно включает патогенные микроорганизмы и

токсичные соединения, различается по своему химическому составу и физическим свойствам, важно найти локальное решение проблемы его утилизации. Установлено, что органоминеральные удобрения (ОМУ), полученные из осадка сточных вод и модифицированные добавлением минеральных удобрений, пригодны для внесения в почву. Так добавление кислот или щелочных агентов обеспечивает стерилизацию и связывание компонентов осадка, увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур. Кроме того, органоминеральные удобрения показывают медленное высвобождение питательных веществ, что является главным преимуществом по отношению к минеральным удобрениям [26].

Осадок сточных вод, неизбежный побочный продукт работы городских очистных сооружений, является ключевой проблемой во многих странах в связи с его растущим объемом и последствиями, связанными с его удалением). Авторы Лукреция Ламастра, Nicoleta Alina Suci, Марко Тревизан. Согласно докладу Европейской комиссии, 39 % осадков сточных вод, производимых в Европейском Союзе, перерабатывается в сельское хозяйство. Варианты регулирования требуют обширной характеристики отходов, поскольку многие из них могут содержать соединения, которые могут быть вредными для экосистемы, такие как тяжелые металлы, органические загрязнители и т.д. Цель настоящего исследования – показать результаты двухлетнего отбора проб осадка сточных вод на основе 130 проб, собранных с 35 очистных сооружений, расположенных на севере Италии, и оценить их пригодность в качестве удобрения почвы в отношении содержания нонилфенола (NP), нонилфенолэтоксилатов (Nneos) и фталатов (DEHP). Результаты: Разработан эффективный аналитический метод обнаружения органических загрязнителей в осадке сточных вод, демонстрирующий превосходную повторяемость и эффективность извлечения. Оценка экотоксикологического риска проводилась с использованием коэффициентов риска (RQs) для почв с внесенным осадком. Большинство анализируемых проб не содержат NP, Nneos и DEHP на

уровнях, превышающих предельный уровень, установленный проектом рабочего документа Европейской Комиссии по Шламам. Оценка с использованием RQs сообщает, что NP и Nneos никогда не дают значений выше 1, а для DENP полученные RQs превышают значение 1 всего в три раза. Полученные данные были сопоставлены с данными из других европейских и азиатских стран и сделаны выводы, что предлагаемые ЕС лимиты по отдельным веществам на осадки сточных вод, предназначенные для использования в качестве почвенного удобрения в сельском хозяйстве, являются достаточно консервативными во избежание негативного воздействия на почвенную фауну [29].

Исследования осадка сточных с целью извлечения питательных веществ были рассмотрены в статье «Состав городских сточных вод и осадков сточных вод отражает использование и распространение элементов и загрязняющих веществ внутри общества» авторы Holger Kirchmann, Gunnar Börjesson, Thomas Kätterer, Ярив Коэн. «В Швеции официальная статистика показывает, что концентрации токсичных металлов в осадках городских сточных вод с 1970 – х годов неуклонно снижались, вплоть до 90 %, благодаря экологическим программам и законодательным ограничениям на содержание металлов в осадках и почве. Результаты многолетних полевых экспериментов показывают, что снижение загрязнения металлами при повторном применении осадка сточных вод обратило вспять негативные тенденции в биологии почв. Несмотря на этот успех Швеции, переработка органических отходов из шведских городов в пахотные земли по-прежнему ограничивается лишь около 20 % от общего объема произведенной продукции. Устойчивость промышленных предприятий и потребителей к продукции, выращенной на землях, обработанных осадком сточных вод, не всегда может быть научно обоснованной; однако существуют рациональные препятствия для применения осадка сточных вод на землях, основанные на его собственных свойствах, а не на содержании загрязняющих веществ. Авторы утверждают, что применение городских органических отходов в

почве является эффективной формой рециркуляции для небольших муниципалитетов, но что обработка органических отходов из крупных городов требует других решений. Большие объемы осадков сточных вод, собираемых в больших и малых городах, не могут быть равномерно распределены на пахотные земли из – за следующих причин:

1) высокого уровня воды и низкого содержания питательных веществ в осадке сточных вод, что делают транспортировку на большие расстояния слишком дорогостоящими;

2) низкой доступности питательных веществ в осадке сточных вод на заводах, что приводит к небольшому увеличению урожайности даже после многих лет повторного добавления осадка. Поэтому извлечение питательных веществ из городских отходов вместо прямой переработки органических отходов является одним из возможных путей продвижения вперед. Тенденция к увеличению сжигания городских отходов делает золу одним из ключевых видов отходов в будущем. Сжигание не только концентрирует питательные вещества в золе, но и приводит к обогащению металла; следовательно, прямое применение золы на суше чаще всего невозможно. Однако неорганические удобрения (например, моно – аммонийфосфатное удобрение, МАУ) могут быть получены из золы загрязненного металлами осадка сточных вод в процессе удаления металлов. Взгляд на рециркуляцию органических отходов должен быть диверсифицирован, с тем чтобы улучшить круговорот питательных веществ между городами и сельскими районами, поскольку только непосредственная рециркуляция городских органических отходов не является жизнеспособным вариантом закрытия круговорота питательных веществ между городами и сельскими районами. Одним из возможных решений является рекуперация и рециркуляция питательных веществ из органических отходов» [74].

Устойчивое управление осадками сточных вод для производства органоминеральных удобрений (пакет циркулярной экономики (СЕ), принятый Европейским союзом (ЕС) в декабре 2015 года, авторы. Галина

Коминко, Katarzyna Gorazda. Zbignik Wzorek. Katarzyna Wojtas) способствует развитию замкнутых потоков материалов. Основные цели, предусмотренные в документах, касаются предотвращения захоронения отходов, эффективного использования ресурсов и энергии, а также повторного использования отходов и побочных продуктов. Осадок сточных вод – остаток от очистных сооружений сточных вод (ОСВ) – имеет большой потенциал удобрения и должен быть переработан в соответствии со стратегией СЕ. Использование осадка сточных вод в сельскохозяйственных целях представляется наиболее рациональным вариантом его утилизации. Новые правила ЕС, касающиеся удобрений, полученных из биоотходов и побочных продуктов, предполагают единообразие законодательства в государствах – членах ЕС и упрощение процедур внедрения инновационных удобрений на внутренний рынок. В работе представлена характеристика органоминеральных удобрений, полученных из высушенного осадка сточных вод. Для получения сбалансированных удобрений добавляли прямые минеральные удобрения, золу птичьего помета и фосфорную / азотную кислоты или их смесь. В результате органоминеральные удобрения с $N + P_2O_5 + K_2O > 20 \%$ были произведены. Установлено, что наибольший вклад загрязняющих веществ в продукцию вносят фосфорная кислота влажного процесса [27].

Проведен патентный поиск по теме исследования, который представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Патентный поиск способов переработки осадков сточных вод

Патент 1	Предложение 2	Продукт 3
Патент № RU 2104970 С1 «Способ переработки осадков сточных вод с получением жидкого топлива» [36].	«Заявитель предлагает переработку осадков сточных вод и активного ила путем превращения их в жидкое топливо без предварительной сушки и сжигание такого топлива в типовых котельных агрегатах. Изобретение предлагает обработку осадков промышленных и бытовых сточных вод» [36].	Жидкое топливо
Патент № RU 2249867 С1 «способ переработки радиоактивных илов и донных отложений» [41].	«Заявитель предлагает способ переработки радиоактивных илов и донных отложений включает получение обезвоженного радиоактивного осадка и фильтрата на фильтрующей центрифуге. Затем осуществляют нагрев обезвоженного радиоактивного осадка при температуре 500 – 600 °С» [41].	Утилизация обезвреженного ила
Патент № RU 2133231 С1 «Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы» [37].	«Заявитель предлагает: для осуществления способа активный ил после сгущения смешивают с материалом, содержащим малорастворимые соли кальция в виде природных минералов или отходов промышленности, при соотношении 5 – 15 частей материала на 100 частей ила перемешивают 3 – 6 ч при 6-30 °С, разделяют твердую и водную, содержащую тяжелые металлы, фазы. Стадии смешения и перемешивания могут осуществляться до стадии сгущения. Тяжелые металлы выделяют из водной фазы реагентным осаждением, методами ионного обмена или адсорбции. Техническим результатом изобретения является упрощение технологии выделения тяжелых металлов из ила с последующим использованием органического вещества ила в сельском хозяйстве» [37].	Упрощение технологии выделения тяжелых металлов из ила для использования его в сельском хозяйстве
Патент № RU 2237046 С1 «Комплексное удобрение на основе аммиачной селитры и способы их получения» [40].	«Заявитель предлагает: получение водорастворимых комплексных удобрений на основе аммиачной селитры и может быть использовано на производствах, выпускающих аммиачную селитру. Комплексные удобрения на основе аммиачной селитры, включающие нитрат калия, являются НКСа – содержащими, трехкомпонентными, полностью водорастворимыми и содержат 5 – 15 % нитрата кальция, сумма нитратов калия и кальция не превышает 30 %, массовое соотношение нитратов аммония, калия и кальция составляет» [40].	Комплексное минеральное удобрение

Продолжение таблицы 1

1	2	3
	<p>«(70 – 90): (5 – 20): (5 – 15), массовая доля нерастворимых в воде примесей не превышает 0,01 %, при соотношении питательных элементов и макроэлемента кальция регулируется в пределах N : K₂O : Ca – (29 – 33) : (2 – 7,5) : (1 – 3,5). Трехкомпонентные смеси нитратов аммония, калия и кальция с определенным количественным соотношением солей, гранулируют по способу приллирования и другими известными методами на оборудовании производства аммиачной селитры, удобрения кондиционируют добавкой на основе жирных аминов, которую наносят на поверхность гранул. В качестве исходных компонентов для введения нитратов калия и кальция в состав удобрений используют карбонат калия и предварительно очищенный от примесей раствор нитрата кальция. «Технический результат состоит в получении полностью водорастворимого комплексного трехкомпонентного НКСа пожаро – содержащего удобрения, имеющего высокие агрохимические свойства и пониженную пожаро – и взрывоопасность» [40].</p>	
<p>Патент № RU 2 511296 C1 «Способ получения композитных органоминеральных удобрений для внесения в почву готовых почвенных субстратов» [45].</p>	<p>«Заявитель предлагает: Способ получения продукта, применимого в качестве органоминерального удобрения или почвенного субстрата, включает смешивание гуминовых веществ с компонентами, содержащими микроэлементы, причем указанное смешивание осуществляют путем обработки указанных компонентов жидкостью, содержащей гуминовые вещества, а в качестве компонента, содержащего микроэлементы, используют измельченный природный минерал серпентинит, который после указанной обработки дополнительно смешивают с природными и/или синтетическими материалами, содержащими кальций и фосфор. Изобретение позволяет упростить технологию, снизить трудоемкость и энергоемкость технологического процесса» [45].</p>	<p>Композитное органоминеральное удобрение</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3
«Патент № RU 2 194 686 C1 Композиции с регулируемым выделением удобрения и способы их получения» [38].	«Заявитель предлагает: композицию с регулируемым выделением удобрения, включающая гранулированную сердцевину, содержащую по меньшей мере одно водорастворимое удобрение, причем гранулы удобрения имеют гладкую наружную поверхность и 95 % таких гранул имеют сферическую форму и практически не растворимое покрытие, нанесенное на гранулированный сердцевинный материал. Удобряющий состав структурируют таким образом, чтобы обеспечить выделение удобряющего вещества в количестве менее 10 % от его общего веса в гранулированной сердцевине, за 30 дней после воздействия влаги, причем покрытие состоит из единственного слоя однородной, сплошной полимерной пленки, которая присутствует по крайней мере на 90 % гранулированного сердцевинного материала. Предлагается получение удобряющей композиции. Удобрение с замедленным началом выделения питательных веществ» [38].	Композицию с регулируемым выделением удобрения
«Патент № RU 2445297 C1 «Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод» [42].	«Заявитель предлагает получения органического удобрения из осадка сточных вод, включающий смешивание осадка сточных вод сроком хранения менее 3 лет с торфом при объемном соотношении соответственно 0,5 : 0,5 или 0,6 : 0,4 с последующим аэробным компостированием полученной смеси в присутствии биоактиватора в количестве не менее 15 % от объема компостируемой смеси, отличающийся тем, что в качестве биоактиватора в компостируемую массу вводят посевной компост на основе птичьего помета и штаммов микроорганизмов <i>Bacillus subtilis</i> В – 168, <i>Bacillus mycoides</i> В – 691, <i>Streptomyces</i> sp. Ас – 154, <i>Mucor psychrophilus</i> F – 1441, <i>Candida utilis</i> Y-2441 в количестве $1 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^7$ клеток в 1 мл на 1 т птичьего помета» [42].	Получения органического удобрения из осадка сточных вод
Патент № RU 2463281 C1 «Способ получения удобрений из ила» [43].	«Заявитель предлагает Способ получения удобрений из ила, в котором ил нагревают перегретым паром для достижения гигиенического эффекта с уничтожением патогенных микроорганизмов, отличающийся тем, что ил нагревают до температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную температуры от 60 до 100 °С» [43].	Удобрение из ила

Продолжение таблицы 1

1	2	3
	«перегретым паром, представляющим собой газообразную смесь водяного пара и дымового газа от сгорания топлива, при этом перегретый пар имеет температуру от 200 до 600 °С, для активизации увеличения количества растворимого углерода в иле и для повторного биохимического разложения ила путем использования непатогенных микроорганизмов, остающихся в иле после нагревания» [43].	
«Патент № RU 2039726 С1 «Способ получения органического удобрения» [35].	«Заявитель предлагает: способ получения органоминерального удобрения, включающий обработку ОСВ, фильтрацию механически и нейтрализацию остаточной кислотности щелочным реагентом, отличающийся тем, что обработку ведут раствором азотной кислоты концентрацией 1,0 1,3 моль/дм ³ , а смешение ведут при 50 – 70 °С в течение 10 – 20 мин что ил нагревают до температуры от 60 до 100 °С перегретым паром представляющим собой газообразную температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную смесь водяного пара и дымового газа от сгорания топлива, при этом перегретый пар имеет температуру от 200 до 600 °С, для активизации увеличения количества растворимого углерода в иле и для повторного биохимического разложения ила путем использования непатогенных микроорганизмов, остающихся в иле после нагревания» [35].	Органоминеральное удобрение
Патент № RU 2 220923 С1 «Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы» [39].	«Заявитель предлагает обезвреживание активного ила и стабилизированных осадков при очистке сточных вод в промышленных предприятиях и коммунальных хозяйствах, и утилизацию их в сельском хозяйств. В активный ил и стабилизированный осадок первичных отстойников вводят 10 – 25 кг/ м ³ кальцийсодержащего материала и перемешивают аэрацией в течение 1 – 4 ч. После этого фазы разделяют методом отстаивания и тяжелые металлы из водной фазы. Кальцийсодержащий материал подают порциями в течение 30 мин от начала аэрации. После аэрации смесь подвергают обработке ультрафиолетовым излучением в течение 10 – 60 с» [39].	Утилизации осадков сточных вод в сельском хозяйстве в качестве удобрения

Продолжение таблицы 1

1	2	3
<p>Патент № RU 2 556721 С1 «Способ получения органо-минерального удобрения из осадков» [46].</p>	<p>«Заявитель предлагает: Способ получения органо-минерального удобрения из осадков городских сточных вод заключается в реагентной обработке осадков городских сточных вод с последующим компостированием смеси, причем в качестве реагента используют органо-минеральную композицию, содержащую оксид кальция и низинный торф в массовом соотношении к осадкам городских сточных вод, равном (25 – 75): (2 – 3,5): 10 соответственно осадки городских сточных вод: оксид кальция: низинный торф, а компостируют обработанные осадки в течение не менее 7 дней на воздухе. Изобретение позволяет снизить потенциальную опасность загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами при хранении осадков, получить органо-минеральное удобрение по более низкой стоимости, вовлечь отходы во вторичный оборот» [46].</p>	<p>Органо-минеральное удобрение</p>
<p>Патент № RU 2 489 414 С1 «Способ получения органо-минерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования» [44].</p>	<p>Заявитель предлагает: Способ получения органо-минеральной удобрильной смеси, который включает смешивание осадков городских сточных вод с наполнителем, разрыхлителем и детоксикантом, причем в качестве наполнителя, «разрыхлителя и детоксиканта используют сосновые опилки с размером фракции до 2 мм, которые смешиваются с осадками городских сточных вод с размером фракции до 5 мм в массовом соотношении 1 : 0,5, детоксикантом, причем в качестве наполнителя, «разрыхлителя и детоксиканта используют сосновые опилки с размером фракции до 2 мм» которые смешиваются с осадками городских сточных вод с размером фракции до 5 мм в массовом соотношении 1 : 0,5, соответственно, и затем смесь подвергается компостированию. Изобретение позволяет упростить, удешевить технологию получения органо-минеральных удобрений и повысить удобрильную ценность конечного целевого продукта» [44].</p>	<p>Органо-минерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3
<p>Патент № RU 2 588 646 С1 «Способ и устройство для получения органических удобрений из осадков сточных вод» [47].</p>	<p>«Заявитель предлагает: изготовления органических удобрений, а именно к производству удобрений для сельского хозяйства, и предназначены для переработки активного ила и осадков. Способ получения органического удобрения из осадков сточных вод включает термофильную фазу обработки осадков сточных вод и фазу созревания готового продукта, причем при термофильной фазе осуществляют пастеризацию осадков сточных вод путем их принудительной термической обработки в камере нагрева и выдерживания при полученной температуре в течение времени, после чего в полученную массу добавляют биоактивный компонент, осуществляют тщательное перемешивание и оставляют полученную массу для созревания готового продукта, причем в качестве биоактивного компонента используют ранее изготовленное созревшее удобрение, а удобрение в процессе созревания подогревают преимущественно теплом воздуха, предварительно использованного для пастеризации осадков. Также предложено устройство для получения удобрений из осадков сточных вод. Изобретения позволяют сократить срок получения органического удобрения из осадков сточных вод, упростить процесс получения указанного удобрения, а также повысить экологичность процесса» [47].</p>	<p>Органическое удобрение</p>
<p>Патент № RU 2 445 297 С 1 «Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод» [42].</p>	<p>«Заявитель предлагает: использование при утилизации осадков сточных вод, образующихся на городских станциях аэрации. Способ включает смешивание осадка сточных вод сроком хранения менее 3 лет с торфом при объемном соотношении соответственно 0,5 : 0,5 или 0,6 : 0,4. Ведут аэробное компостирование полученной смеси в присутствии биоактиватора в количестве не менее 15 % от объема компостируемой смеси. В качестве биоактиватора в компостируемую массу вводят посевной компост на основе птичьего помета и штаммов микроорганизмов <i>Bacillus subtilis</i> В – 168, <i>Bacillus mycoides</i> В – 691, <i>Streptomyces</i> sp. Ac – 154, <i>Mucor psychrophilus</i> F – 1441, <i>Candida utilis</i> Y – 2441 в количестве $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$ клеток в 1 мл на 1 т птичьего помета.» [42].</p>	<p>Органическое удобрение</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3
	«Изобретение позволяет уменьшить время компостирования» [42].	
<p>Патент № RU 2 463 281 C1 «Способ получения удобрений из ила»» [43].</p>	<p>«Заявитель предлагает: получения удобрений из ила. В способе получения удобрений из ила ил нагревают перегретым паром для достижения гигиенизации с уничтожением патогенных микроорганизмов, причем ил нагревают до температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную смесь водяного пара и дымового газа от сгорания топлива, при этом перегретый пар имеет температуру от 200 до 600 °С, для активизации увеличения количества растворимого углерода в иле и для повторного биохимического разложения ила путем использования непатогенных микроорганизмов, остающихся в иле после нагревания. Изобретение позволяет получать высококачественные удобрения при помощи способа, который является достаточно рентабельным в части экономии тепла» [43].</p>	<p>Удобрение</p>
<p>Патент № RU 2704 292 C1 «Минеральное удобрение» [48].</p>	<p>«Заявитель предлагает: Минеральное удобрение, получаемое путем смешения следующих ингредиентов на 1 кг смеси: зола от сжигания осадка сточных вод 600 г, аммиачная селитра (карбамид) 147 г, двойной суперфосфат 118 г, калий хлористый 135 г. Изобретение позволяет увеличить объем производства минерального удобрения» [48].</p>	<p>Минеральное удобрение</p>

Вывод: в рамках патентного поиска и анализа литературных источников определили, что ранее чаще всего использовали осадки сточных вод в качестве удобрений. На данном этапе работы в патенте № RU 2 704 292 С1 «Минеральное удобрение» [48] описан способ применения ОСВ в производстве сельскохозяйственного удобрения путем смешения следующих ингредиентов на 1 кг смеси: зола от сжигания осадка сточных вод 600 г, аммиачная селитра (карбамид) 147 г, двойной суперфосфат 118г, калий хлористый 135 г. Изобретение позволяет увеличить объем производства минерального удобрения.

1.3 Исследование требований к осадкам сточных вод для дальнейшего использования

Известно, что ОСВ могут быть реализованы как продукция: сельскохозяйственное удобрение в качестве удобрений, необходимо соблюдать требования ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 «Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» [12], требования которого исключают использование осадков содержащих токсичные вещества I и II классов опасности Письмо министерство природных ресурсов и экологии российской федерации от 06.11.2013 г. № 05 – 12 – 44 / 21713 «По вопросу разъяснения применения природоохранного законодательства российской федерации при отнесении иловых осадков к отходам производства» [49]. Таким образом, ОСВ можно использовать в том случае, если придерживаться условий:

1) Предприятие соблюдения требованиям ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 [12], ФЗ от 27.12. 2002г. № 184 – ФЗ «О техническом регулировании» [66] и другие нормативные документы.

2) Предприятие указывает в документах, что осадок используется в качестве товара.

1.4 Состав и свойства осадков сточных вод

Осадки образуются в процессе механической, биологической и реагентной очистки, представляет собой суспензии, состоящие из 70 – 75 % активного ила и органических веществ. Последняя на 50 % состоит из белковых веществ [23].

Показано, что, загнивая, органическая часть образует большое количество коллоидных частиц, что приводит к снижению водоотдачи осадков [70].

Поэтому все виды осадков, за исключением отбросов с решёток, содержат до 90 – 99 % влаги [23].

Состав влаги представлен:

- до 69 % свободной водой, которая легко удаляется сушкой на иловых площадках [6].
- до 25 % коллоидно – связанной водой, удалить которую можно только фильтрацией и отжимом при коагуляции [25].
- до 10 % гигроскопической водой, удалить которую можно только при сжигании осадка [6].

Общее содержание воды в осадках называют понятием «влажность» Сырой осадок при влажности более 90 % – жидкая текучая масса; 82 – 90 % – консистенция сметаны; 82 – 86 % – жидкая грязь; 80 – 82 % – влажная земля» [6].

Как известно, для транспортировки осадка необходимо освободить его от свободной и коллоидно – связанной воды [25].

Свойства водоотдачи осадков определяют параметром – удельное сопротивление, которое является соотношением между количеством свободной и коллоидно – связанной воды [53].

Таким образом, чем выше показатель удельного сопротивления, тем хуже идет обезвоживание. В таких случаях этот параметр можно понизить,

применив к обработке осадков воздействие химических веществ или температур (увеличения или понижения) [61].

Элементарный состав сухого осадка из первичных отстойников представлен в процентах по массе: «сырой осадок первичных отстойников обезвоживается значительно лучше, чем сброженный в метантенках. Свежий сырой осадок и уплотненный активный ил имеют значительно меньшие удельные сопротивления, чем специально сброженные осадки и ранее уплотненный активный ил. При этом наибольшее удельное сопротивление имеет осадок, сброженный в термофильных условиях» [23 ; 25].

Элементарный состав сухого осадка из первичных отстойников представлен в % по массе: углерод – 35,4 – 87,8 %; водород – 4,5 – 8,7 %; сера – 0,2 – 2,7 %; азот – 1,8 – 8,0 %; кислород – 7,6 – 35,4 %. Сухое вещество активного ила содержит: 44,0 – 75,8 % углерода; 5,0 – 8,2 % водорода; 0,9 – 2,7 % серы; 3,3 – 9,8 % азота ; 12,5 – 43,2 % кислорода» [23; 25; 70].

Требования СанПиН 2.1.7.573 – 96 к иловому осадку для удобрения указаны в таблицах 2, 3 и 4:

Таблица 2 – «Микробиологические и паразитологические показатели качества сточных вод, пригодных для орошения» [56]

Показатели	Допустимое содержание в 1 дм ³
«Число ЛПК (лактоположительные кишечные палочки) » [56].	< 10000
«Патогенные микроорганизмы» [56].	отсутствие
«Жизнеспособные яйца геогельминтов аскарид, власоглавов, анкилостомид» [56].	< 1
«Жизнеспособные яйца биогельминтов (онкосферы тениид, яйца фасциол)» [56].	< 1
«Жизнеспособные цисты кишечных патогенных простейших (цисты лямблий, балантидий, ооцисты)» [56].	< 1

«Требования ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. Почвы.

Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» [12].

Таблица 3 – Агрохимические показатели осадков

Наименование показателя	Норма	Метод определения
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	20	ГОСТ 26213
Реакция среды (рН _{сол})	5,5 – 8,5*	ГОСТ 26483
Массовая доля общего азота (N), % на сухое вещество, не менее	0,6	ГОСТ 26715
Массовая доля общего фосфора (P ₂ O ₅), % на сухое вещество, не менее	1,5	ГОСТ 26717
* Осадки, имеющие значение рН _{сол} вытяжки более 8,5, могут использоваться на кислых почвах в качестве органоизвестковых удобрений.		

Таблица 4 – «Допустимое валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в осадках» [12].

Наименование металла	Концентрация, мг/ кг сухого вещества, не более, для осадков группы	
	I	II
1	2	3
Свинец (Pb)	250	500
Кадмий (Cd)	15	30
Никель (Ni)	200	400
Хром (Cr _{общ})	500	1000
Цинк (Zn)	1750	3500
Медь (Cu)	750	1500
Ртуть (Hg)	7,5	15
Мышьяк (As)	10	20

1.5 Проведение патентного поиска в области методов переработки и утилизации осадков сточных вод

Проведен патентный поиск по теме исследования. Результаты поиска указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Патентный поиск способов переработки осадков сточных вод, используемый для производства удобрений

Патент	Основные характеристики	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5
Патент № RU 2 511 296 С1 «Способ получения композитных органоминеральных удобрений для внесения в почву готовых почвенных субстратов» [45].	«Получение продукта, применимого в качестве органоминерального удобрения или почвенного субстрата, включает смешивание гуминовых веществ с компонентами, содержащими микроэлементы, причем указанное смешивание осуществляют путем обработки указанных компонентов жидкостью, содержащей гуминовые вещества, а в качестве компонента, содержащего микроэлементы, используют измельченный природный минерал серпентинит, который после указанной обработки дополнительно смешивают с природными и/или синтетическими материалами, содержащими кальций и фосфор» [45].	Композитное органоминеральное удобрение	1) Уменьшение осадка сточных вод 2) Изобретение позволяет упростить технологию, снизить трудоемкость и энергоемкость технологического процесса	1) Дорогостоящее оборудование
«Патент № RU 2445297 С1 «Способ получения» [42].	«Получение органического удобрения из осадка сточных вод сроком хранения менее 3 лет с торфом при объемном соотношении соответственно 0,5 : 0,5 или 0,6 : 0,4 с последующим аэробным» [42].	Получения органического удобрения из осадка сточных вод	1) Уменьшение объемов осадка сточных вод 2) Обеззараживание ила паром	1) Дорогостоящее оборудование 2) Выдерживание ила

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
«органического удобрения из осадка сточных вод» [42].	«компостированием. В полученной смеси присутствии биоактиватора в количестве не менее 15 % от объема компостируемой смеси, отличающийся тем, что в качестве биоактиватора в компостируемую массу вводят посевной компост на основе птичьего помета и штаммов микроорганизмов <i>Bacillus subtilis</i> – 168, <i>Bacillus mycoides</i> B – 691, <i>Streptomyces</i> sp. Ac – 154, Благодаря гибко настраиваемому автоматическому Благодаря гибко настраиваемому автоматическому <i>utilis</i> Y – 2441 в количестве $1 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^7$ клеток в 1 мл на 1 т птичьего помета» [42].			3) Лабораторный контроль 4) Длительность переработки
Патент № RU 2463281 C1 «Способ получения удобрений из ила» [43].	«Способ получения удобрений из ила, в котором ил нагревают перегретым паром для достижения гигиенического эффекта с уничтожением патогенных микроорганизмов, отличающийся тем, что ил «нагревают до температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную смесь водяного пара и дымового газа от сгорания топлива, при этом перегретый пар имеет температуру от 200 до 600 °С, для активизации увеличения количества растворимого углерода в иле и для повторного биохимического разложения ила путем» [43].	Удобрение из ила	1) Уменьшение объемов осадка сточных вод 2) Обеззараживание ила	1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс конденсата в атмосферу 4) Трудоемкость

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
	«использования непатогенных микроорганизмов, остающихся в иле после нагревания» [43].			
«Патент № RU 2039726 C1 «Способ получения органического удобрения»» [35].	«Способ получения органоминерального удобрения, включающий обработку осадка сточных вод, фильтрацию механическим путем и нейтрализацию остаточной кислотности щелочным реагентом, отличающийся тем, что обработку ведут раствором азотной кислоты концентрацией 1,00 1,25 моль/ дм ³ , а смешение ведут при 50 – 70°С в течение 10 – 20 мин» [35].	Органоминеральное удобрение	1) Уменьшение объемов осадка сточных вод	1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 4) Трудоемкость
«Патент № RU 2220923 C1 «Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы»» [39].	«Обезвреживание активного ила и стабилизированных осадков при очистке сточных вод в промышленных предприятий и коммунальных хозяйств, и утилизацию их в сельском хозяйств. В активный ил и стабилизированный осадок первичных отстойников вводят 10 – 25 кг/ м ³ кальцийсодержащего материала и перемешивают аэрацией в течение 1 – 4 ч. После этого фазы разделяют и выделяют тяжелые металлы, кальций содержащий материал подают порциями в течение 30 мин от начала аэрации. После аэрации смесь подвергают обработке ультрафиолетовым излучением в течение 10-60 с» [39].	Утилизации осадков сточных вод в сельском хозяйстве в качестве удобрения	1) Уменьшение объемов осадка сточных вод 2) Обезвреживание ила	1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 4) Трудоемкость

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
<p>Патент № RU 2556 721 C1 «Способ получения органо-минерального удобрения из осадков городских сточных вод»» [46].</p>	<p>«Способ получения органо-минерального удобрения из осадков городских сточных вод заключается в реагентной обработке осадков городских сточных вод с последующим компостированием смеси, причем в качестве реагента используют органо-минеральную композицию, содержащую оксид кальция и низинный торф в массовом соотношении к осадкам городских сточных вод, равном (25 – 75) : (2 – 3,5) : 10 соответственно осадки городских сточных вод: оксид кальция: низинный торф, а компостируют обработанные осадки в течение. не менее 7 дней на воздухе» [46].</p>	<p>Органоминерального удобрения</p>	<p>1) Уменьшение объемов осадка сточных вод</p>	<p>1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 4) Трудоемкость</p>
<p>Патент № RU 2 489 414 C1 «Способ получения органо-минерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования» [44].</p>	<p>«Способ получения органо-минеральной удобрительной смеси, который включает смешивание осадков городских сточных вод с наполнителем, разрыхлителем и детоксикантом, причем в качестве наполнителя, «разрыхлителя и детоксиканта используют сосновые опилки с размером фракции до 2 мм, которые смешиваются с осадками городских сточных вод с размером фракции до 5 мм в массовом соотношении 1 : 0,5, соответственно, и затем смесь подвергается компостированию» [44].</p>	<p>Органо-минерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования</p>	<p>1) Уменьшение объемов осадка сточных вод 2) Упрощение, удешевление технологии получения органо-минеральных удобрений и повысить удобрительную ценность конечного целевого продукта.</p>	<p>1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 4) Трудоемкость</p>

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
<p>Патент № RU 2 588 646 С1 «Способ и устройство для получения органических удобрений из осадков сточных вод» [47].</p>	<p>«Изготовления органических удобрений, а именно к производству удобрений для сельского хозяйства, и предназначены для переработки активного ила и осадков. Способ получения органического удобрения из осадков сточных вод «включает термофильную фазу обработки осадков сточных вод и фазу созревания готового продукта, причем при термофильной фазе осуществляют пастеризацию осадков сточных вод путем их принудительной термической обработки в камере нагрева и выдерживания при полученной температуре в течение времени, после чего в полученную массу добавляют биоактивный компонент, осуществляют тщательное перемешивание и оставляют полученную массу для созревания готового продукта, причем в качестве биоактивного компонента используют ранее изготовленное созревшее удобрение, а удобрение в процессе созревания подогревают преимущественно теплом воздуха, предварительно использованного для пастеризации осадков. Также предложено устройство для» получения удобрений из осадков сточных вод» [47].</p>	<p>Органическое удобрение</p>	<p>1) Уменьшение осадка сточных вод 2) Обеззараживание ила с помощью термофилтрации 3) Изобретения позволяют сократить срок получения органического удобрения из осадков сточных вод, упростить процесс получения указанного удобрения, а также повысить экологичность процесса</p>	<p>1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром 3) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 4) Трудоемкость</p>

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
<p>Патент № RU 2 445 297 C1 «Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод». [42].</p>	<p>«Использование при утилизации осадков сточных вод, образующихся на городских станциях аэрации. Способ включает смешивание осадка сточных вод сроком хранения менее 3 лет с торфом при объемном соотношении соответственно 0,5 : 0,5 или 0,6 : 0,4» [42].</p>	<p>Органическое удобрение</p>	<p>1) Уменьшение осадка сточных вод 2) Изобретение позволяет уменьшить</p>	<p>1) Дорогостоящее оборудование 2) Нагревание или паром</p>
<p>Патент № RU 2 463 281 C1 «Способ получения удобрений из ила» [43].</p>	<p>«Получение удобрений из ила. В способе получения удобрений из ила ил нагревают перегретым паром для достижения гигиенизации с уничтожением патогенной флоры, причем ил нагревают до температуры от 60 до 100 °С перегретым паром, представляющим собой газообразную смесь водяного пара и дымового газа от сгорания топлива, при этом перегретый пар имеет температуру от 200 до 600 °С, для активизации увеличения количества растворимого углерода в иле и для повторного биохимического разложения ила путем использования непатогенных микроорганизмов, остающихся в иле после нагревания. Изобретение позволяет получать высококачественные удобрения при помощи способа, который является достаточно рентабельным в части экономии тепла» [43].</p>	<p>Удобрение</p>	<p>1) Уменьшение осадка сточных вод 2) Обеззараживание ила паром</p>	<p>1) Выброс кислот и щелочей в сточные воды 2) Трудоемкость 3) Длительное хранение осадка сточных вод 4) Риск заражения микроорганизмами</p>

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
<p>Патент № RU 2 704 292 C1 «Минеральное удобрение» [48].</p>	<p>«Минеральное удобрение, получаемое путем смешения следующих ингредиентов на 1 кг смеси: зола от сжигания осадка сточных вод 600 г, аммиачная селитра (карбамид) 147 г, двойной суперфосфат 118 г, калий хлористый 135 г. Изобретение позволяет увеличить объем производства минерального удобрения» [48].</p>	<p>Минеральное удобрение</p>	<p>1) не требует хранения и отлеживания осадка 2) Значительно уменьшение объемов исходного отхода и полное необратимое обезвреживание 3) Полностью обеззараживает ил (сушка, удаляя патогенные микроорганизмы. 4) Осушка в пиролизной установке без прямого контакта отхода с пламенем не генерирует опасных выбросов, свойственных инсинерации, таких как диоксины.</p>	<p>1) Энергозатратная установка сжигания ила</p>

В рамках патентного поиска и анализа литературных источников было определено, что чаще всего использовали осадки сточных вод (ОСВ) в качестве удобрений. За основу в дальнейшем исследовании принят патент №RU 2 704 292 С1 «Минеральное удобрение» [48]: больше всего выделилось использование осадка сточных вод в производстве минерального удобрения путем смешения следующих ингредиентов смеси: зола от сжигания осадка сточных вод, аммиачная селитра [10] (карбамид), двойной суперфосфат и калий хлористый. Изобретение позволяет увеличить объем производства минерального удобрения [31].

1.6 Требования к агрохимикатам

«СП 1.2.1170 – 02 «Гигиенические требования к безопасности агрохимикатов» [61], требования к агрохимикатам на основе осадков сточных вод

1) «Осадки сточных вод в силу их многокомпонентности и неизвестности состава представляют некую угрозу загрязнения окружающей среды в случаях отсутствия положенной системы их очистки, обезвреживания и приемлемости применения» [61].

«Указанные осадки сточных вод могут быть использоваться в качестве агрохимикатов только после должной подготовки и при соблюдении основанных правил по результатам специальных токсикологических и гигиенических исследований, направленных на выявление степени и характера возможного влияния осадков на здоровье населения, окружающую среду и производимую сельскохозяйственную продукцию» [61].

2) «По результатам токсиколого–гигиенической экспертизы данного вида удобрений в нормативную и техническую документацию на агрохимикат вносятся данные о его токсикологических свойствах, мерах безопасности при обращении и возможных регламентах использования.

Конкретные условия и объемы применения агрохимикатов на основе осадков сточных вод согласовываются с учреждениями госсанэпидслужбы по месту их использования» [61].

4) «Осадки сточных вод, предназначенные для применения в качестве агрохимикатов, должны соответствовать действующим санитарным правилам и гигиеническим требованиям к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения» [61].

5) «Во избежание накопления токсичных элементов:

– на почвах среднего и тяжелого состава не допускается внесение более 10 тонн/ га сухой массы осадков промышленно-бытовых сточных вод в чистом виде или в составе компостов;

– периодичность внесения не должна превышать один раз в пять лет;

– на легких песчаных и супесчаных почвах норма внесения составляет 7 т/ га, периодичность внесения – один раз в три года» [61].

Внесение осадков в кислые почвы до их известкования не допускается.

6) «Использование осадков сточных вод на удобрение допускается после установления их класса токсичности (опасности) и разработки мер по обеспечению безопасного обращения данного вида агрохимиката» [61].

7) «Для оценки возможности негативных последствий для окружающей среды, в местах применения агрохимикатов на основе осадков сточных вод пользователями организуются мониторинговые исследования. Число контролируемых параметров, объемы и продолжительность исследований согласовываются с органами государственного надзора и контроля по месту использования агрохимикатов (учреждения госсанэпидслужбы, природоохранные организации и организации агрохимслужбы)» [61].

1.7 Выбор методологической базы для исследования осадков сточных вод

Химический анализ на безопасность, в том числе на содержание тяжелых металлов проводились в химической лаборатории по арбитражным нормативным документам: М – 02 – 902 – 125 – 2005; ПНДФ 16.1:2.23 – 2000; ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58 – 08; ГОСТ 27753.10 – 88; ГОСТ 26423 – 85.

Сравниваем с требованиями по ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. ПОЧВЫ. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений и СанПиН 2.1.7. – 96 к иловому осадку для удобрения указаны в таблицах 2, 3 и 4.

«Результаты химического анализа на безопасность модельной смеси осадка сточных вод» [17; 18; 1819; 30; 56; 62] указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты химического анализа на безопасность модельной смеси осадка сточных вод

Показатель	Ед. изм.	НД, на методы испытаний
2	3	4
Валовое содержание ртути	мг/ кг	ПНДФ 16.1:2.23 – 2000
Кислоторастворимые формы свинца	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы кадмия	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы марганца	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы меди	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы никеля	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы хрома	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы цинка	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Валовое содержание мышьяка	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Массовая доля влаги	%	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58 – 08
Органическое вещество	%	ГОСТ 27753.10 – 88
Водородный показатель водной вытяжки рН	ед. рН	ГОСТ 26423 – 85

Выводы к главе 1

Таким образом, качестве исследуемого объекта, на котором образуется осадки сточных вод, выбраны очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» производственного управления водопроводно – канализационного хозяйства.

«Осадки сточных вод являются благоприятной бактериологической средой для развития паразитов (яйца и личинки гельминтов, цисты кишечных простейших), а бездомные животные и птицы, являясь переносчиками опасных инфекций, создают эпидемиологическую неблагоприятную обстановку» [9].

В результате анализа источников литературы и теоретических материалов по теме научно – исследовательской работы определено, что возможно использование осадков сточных вод для получения минеральных удобрений. Определена актуальность исследования, поставлены цели и задачи исследования.

Глава 2 Исследование осадков сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

ПАО «Тольяттиазот» (ТОАЗ) – является одним из крупнейших химических предприятий России, входит в тройку основных производителей аммиака в стране. Единственное в мире химическое предприятие, способное ежегодно производить более 3 миллионов тонн аммиака.

Основным видом деятельности ПАО «Тольяттиазот» является выпуск минеральных удобрений и химической продукции. Производственная площадка предприятия занимает более 200 га, на ней расположены 7 агрегатов по производству аммиака и 2 агрегата карбамида (мощностью 960 тыс. тонн в год). Соответственно и стоки, и осадки сточных вод с предприятия образуются в большом объеме.

2.1 Экспериментальные исследования осадков сточных вод

Осадок сточных вод, образующийся в процессе очистки сточной воды ПАО «Тольяттиазот», после прохождения этапа центрифугирования снижается в объеме, влажности сброженного осадка от 97,0 – 98 % до 70 %.

2.1.1 Отбор проб для анализа

Отбор проб илов и осадков сточных вод осуществляется по ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2 – 03 [50].

2.1.2 Анализ пробы ила

Химический анализ на безопасность, в том числе на содержание тяжелых металлов такие как ртуть, свинец, кадмий, марганец, медь, никель, хром, цинк, мышьяк, массовая доля влаги, органическое вещество и водородный показатель водной вытяжки рН. Проводили в аккредитованной химической лаборатории на базе ФФБУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии

в Самарской области в г. Тольятти» по арбитражным нормативным документам: М – 02 – 902 – 125 – 2005; ПНДФ 16.1:2.23 – 2000; М – 02 – 902 – 125 – 2005; ПНДФ 16.1:2.23 – 2000; ГОСТ 26713 – 85; ГОСТ 27980 – 88; ГОСТ 26423 – 85 [11 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 20 ; 30].

«Результаты химического анализа на безопасность модельной смеси осадка сточных вод» [17; 18; 19; 30; 56; 61] указаны в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты химического анализа на безопасность модельной смеси осадка сточных вод

Показатель	Результаты испытаний	Гигиенически й норматив	Ед. изм.	НД, на методы испытаний
Валовое содержание ртути	0,103 ± 0,026	7,5	мг/ кг	ПНДФ 16.1:2.23 – 2000
Кислоторастворимые формы свинца	менее 5,0	250,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы кадмия	менее 1,0	15,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы марганца	283,7 ± 70,9	2000,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы меди	37,4 ± 9,4	750,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы никеля	10,8 ± 2,7	200,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы хрома	33,2 ± 8,3	500,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Кислоторастворимые формы цинка	187,5 ± 46,9	1750,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Валовое содержание мышьяка	2,69 ± 0,81	10,0	мг/ кг	М – 02 – 902 – 125 – 2005
Массовая доля влаги	33,6 ± 2,4	82,0	%	ГОСТ 26713 – 85
Органическое вещество	35,8 ± 3,2	Не менее 20,0	%	ГОСТ 27980 – 88
Водородный показатель водной вытяжки рН	6,58 ± 0,10	5,5 – 8,5	ед. рН	ГОСТ 26423 – 85

В результате анализа установлено, что водородный показатель водной вытяжки рН входит в диапазон гигиенического норматива, органическое вещество в 1,8 раз выше нижнего предела, а остальные показатели ниже норматива.

2.2 Формирование перечня загрязняющих веществ в осадках сточных вод

Суточный объемом стоков ПАО «Тольяттиазот» (таблица 8) несколько больше суточного объема сточных вод Комсомольского района. Причем, этот показатель для производственных сточных вод в 11,7 раз больше показателя бытовых сточных вод.

Таблица 8 – Характеристика водоотведения очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» в цехе № 15

Наименование	Стоки ПАО «Тольяттиазот»	Смешанный сток Азотреммаша и хозяйственных стоков мелких предприятий	Сточные воды п. Поволжский	Сточные воды Комсомольского р-на	Итого сточных вод на биологическую очистку
Всего м ³ /сут	37958	998	2725	37801	79482
Производственные сточные воды м ³ /сут	34964	829			
Бытовые сточные воды м ³ /сут	2993	169			

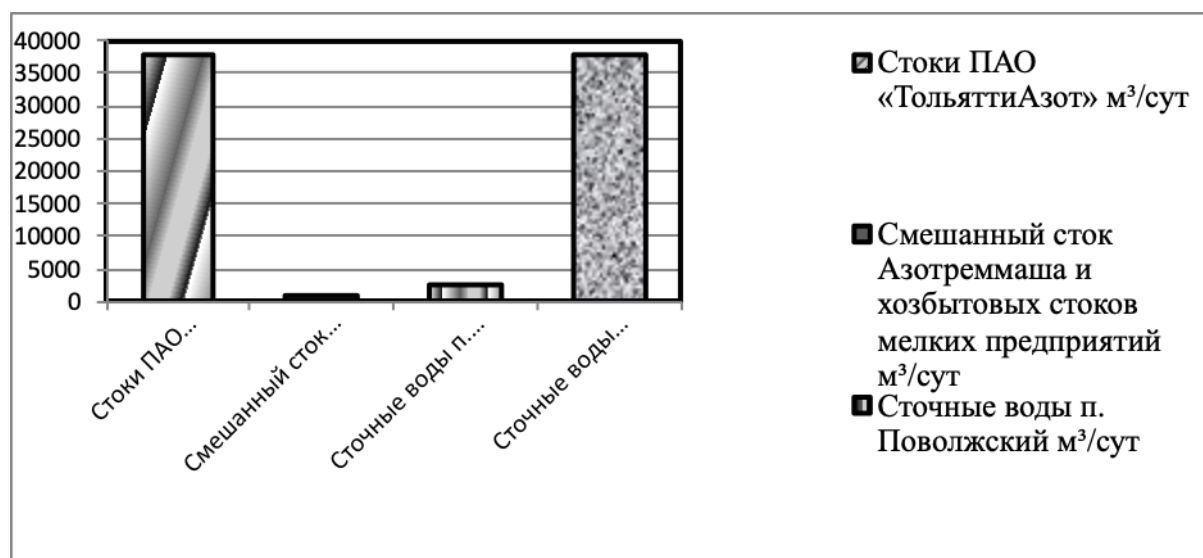


Рисунок 2 - Характеристика водоотведения очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» в цехе №15

В таблице 9 приведены данные качества сточных вод на этапах очистки стоков очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот».

Таблица 9 – Качества сточных вод на различных этапах очистки

Наименование сбрасываемых сточных вод, отделение, аппарат	Место сбрасывания	Количество стоков м ³ /сутки	Периодичность сброса	Характеристика сброса				Примечание	
				Содержание контролируемых вредных веществ в сбросах, мг/л		ПДК и ПДК рыб. хоз. сбрасываемых вредных веществ, мг/л	Допускаемое количество сбрасываемых вредных веществ, кг/сут.		
1	2	3	4	5		6	7	8	
Осветленные сточные воды	Илоуплотнитель	83	Постоянно	Азот аммонийный	30,1	0,4	0,0655	0,84	Все жидкие отходы перекачиваются в приемную камеру очистных сооружений для последующей переработки и на биологической очистке
				Нитрат – ион	50,0		15,71	0,75	
				нитрит – ион	0,21	0,2	0,016	0,02	
				Карбамид	40,1	5,0	2,2	0,76	
				Фосфаты	5,16		2,0	0,013	
				Сульфаты	253		260,7	21,00	
				Хлориды	59	100,0	70,0	4,90	
				Взвешенные	200,2		15,7	3,59	
				Сухой остаток	1522		805,0	76,53	
				Железо	3,8	0,5	0,0152	0,32	
				Нефтепродукты	5,3		0,05	0,11	
				Хром б ⁺	отс.	отс.	отс.	отс.	
				Никель	отс.	отс.	отс.	отс.	
Моноэтаноламин	отс.	отс.	отс.	отс.					

Продолжение таблицы 9

1.	2.	3.	4.	5.	6.	8.	9.	10.
Фугат	Центрифуга		Постоянно	Азот аммонийный	60,0	0,4		101,4
				Нитрат – ион	100		15,71	0,79
				Нитрит – ион	0,5			0,1
				Карбамид	80,0		2,2	197,3
				Фосфаты	10,1		2,0	8,29
				Сульфаты	285,0		260,7	394,60
				Хлориды	90,0	100,0	70,0	355,14
				Взвешенные	542,0		15,7	2138,73
				Сухой остаток	1816		805	4009,14
				Железо	6,1	0,5	0,015	24,07
				Нефтепродукты	12,0		0,05	27,62
				Хром б ⁺	отс	отс	отс.	отс.
				Никель	отс	отс.	отс.	отс.
				Моноэтанолламин	отс.	отс	отс.	отс.
Промывные сточные воды после зернистых фильтров	АЗФ	3946		Азот аммонийный	1,4	0,4	0,2	0,84
				Азот нитратный	62,0	0,065 5	0,0016	0,75
				Азот нитритный	0,33		5,0	0,02
				Карбамид	25,39	15,71	2,2	0,76
				Фосфаты	1,31		2,0	0,013
				Сульфаты	245,24		260,7	21,00
				Хлориды	236,37	100,0	70,0	4,90
				Взвешенные	25,13		15,7	3,59
				Сухой остаток	1127		805,0	76,53
				Железо	0,63	0,5	0,0152	0,32
				Нефтепродукты	0,22		0,05	0,11
				Хром б ⁺	отс.	отс	отс	отс
				Никель	отс.	отс.	отс.	отс.
Моноэтаноламин	отс.	отс	отс.	отс.				

В таблице 10 приведены данные качества осадков сточных вод.

Таблица 10 – Качество отходов сточных вод

Характеристика отхода							
Наименование отхода, отделение, аппарат	Место складирования, транспорт, тара	Количество отходов в сутки кг/ сутки	Периодичность образования	Химический состав, %		Физический поток, плотность кг/ м ³	Класс опасности отхода
Кек	Иловые площадки	20 кг/ сут	Ежесуточно	Биомасса	28,4	Плотность 1,1	5
				Вода	70		
				Нефтепродукты	0,5		
				Кальций	0,5		
				Железо	0,1		
				Магний	0,07		
				Алюминий	0,03		
				Свинец	0,08		
				Никель	0,08		
				Магний	0,003		
				Медь	0,002		
				Хром общий	0,006		
				Общий фосфор	0,07		
				Титан	0,057		
Аммиак по азоту	0,144						
Прием осадка очистных сооружений производится на договорной основе специализированной организацией							

2.3 Анализ возможного использования осадков сточных вод на основе экспериментов

При анализе возможного использования ОСВ следует, что осадки следует подвергать обработке с целью обезвоживания, стабилизации, снижения запаха, обеззараживания, улучшения физико–механических свойств, обеспечивающих возможность их экологически безопасной утилизации или размещения (хранения или захоронения) в окружающей среде [21].

Для обработки осадков в настоящее время используют следующие процессы [25]:

- уплотнение (сгущение);
- стабилизация органической части осадков;
- кондиционирование;
- обезвоживание;
- утилизация ценных продуктов;
- ликвидация.

На начальной стадии обработки – уплотнении – уменьшают объем осадков сточных вод. Наиболее распространены гравитационный и флотационный методы уплотнения. Гравитационное уплотнение осуществляется в отстойниках – уплотнителях; флотационное – в установках напорной флотации. Применяется также центробежное уплотнение осадков в гидроциклонах, центрифугах и сепараторах [65; 71].

Кроме того, для уплотнения применяют вибрационное уплотнение осадка, который заключается в фильтровании через фильтрующие перегородки, или с помощью вибрационных устройств, погруженных в осадок [23].

На следующей стадии используют процесс стабилизации осадка, в результате которого разрушается, биологически разлагаемая часть

органического вещества, что очень важно при длительном хранении – длительное аэрирование осадков в сооружениях типа аэротенков, в результате чего происходит распад основной части биологически разлагаемых веществ, подверженных гниению. На этой стадии чаще используют аэробную стабилизацию» [61].

Третья стадия кондиционирования осадков проводят для разрушения коллоидной структуры осадка органического происхождения и увеличения их водоотдачи. Применяют в основном реагентный метод кондиционирования [61].

Необходимо для разрушения коллоидной структуры органической части осадка. Для этого используют реагентный метод кондиционирования [61].

«В результате обезвреживания сточных вод полученный осадок влажностью 50 – 80 %» [61].

В основном, этот процесс осуществляют сушкой осадков на иловых площадках. В последствии время обезвоживания все чаще осуществляется механическим обезвоживанием: вакуум – фильтрование, центрифугирование, фильтропрессование, термическая сушка. При проектировании цеха механического обезвоживания иловые площадки предусматриваются как аварийные» [23].

«На ПАО «Тольяттиазот» сырой осадок после первичных отстойников, подается насосной станцией № 4 избыточный активный ил и иловой насосной станции подается в начало первого коридора. Подача ила во все секции производится одновременно и регулируется задвижками установленным на напорном трубопроводе» [62].

Перед аэрацией в аэробных стабилизаторах принят равным 6,5 суток. Расход воздуха не менее $2,5 \text{ м}^2$ на 1 м^3 стоков в час.

«Сбреженный осадок переливается через водослив, расположенный в конце второго коридора, и направляется через распределительную камеру на уплотнители, в которых происходит уплотнение сбреженного осадка. В

качестве илоуплотнителей приняты радиальные отстойники диаметром 24 м. время уплотнения 6 часов. Иловая осветленная вода собирается в периферийных лодках илоуплотнителей и направляется в приемный резервуар насосной станции № 2, куда же и поступает сточная вода и осадок при опорожнении аэробного стабилизатора и илоуплотнителей» [62].

Уплотненная стабилизированная смесь осадков первичных отстойников и избыточного ила с влажностью 97 – 98 % поступает из илоуплотнителя на установку центрифугирования [55].

«Установка центрифугирования осадка предназначена для снижения влажности сброженного осадка с 97 – 98 % до 70 % в целях уменьшения объема.

Уплотненный осадок из илоуплотнителей самотеком поступает в заглубленную емкость, откуда насосом закачивается в напорный бак из напорного бака смесь осадков подается на центрифуги. Центрифуга ОГШ – 631 К2 имеет производительность до 30 м³/ час уплотненного ила» [62].

Обезвоженный до 70 % осадок подается на бункер 2 – х насосов. По мере заполнения бункера осадок откачивается в бункер накопитель.

«Фугат сырого осадка самотеком подается в приемную камеру насосной станции № 2. Осадок с влажностью 70 % автомашинами вывозится и складывается на иловых площадках» [62].

На очистные сооружения поступают сточные воды, которые содержат различные по составу загрязнения. Осадки сточных вод – это суспензии, которые выделяются в процессе биологической, физико – химической и механической очистки [57].

Различают 2 вида осадков на сооружениях: сырой осадок – из первичных отстойников; избыточный активный ил – из вторичных отстойников [28].

В сыром осадке присутствуют патогенные микроорганизмы и яйца гельминтов. Из – за того, что в этом осадке обнаружены элементы калий,

фосфор, азот – это означает, что такой осадок в качестве удобрения применять нельзя.

В таблице 11 указаны объёмы образования отхода производства цеха нейтрализации и очистки промстоков.

Таблица 11 Нормы образования отходов очистки сточных вод

Наименование отходов, характеристика, состав, аппарат или стадия образования	Направление использования, метод очистки или уничтожения	Нормы образования	
		По проекту	достигнутые
1	2	3	4
Твердые отходы:			
Песок в бункерах для обезвоживания (зольность 90 %)	Вывозятся в отвал, в места согласованные с санитарно – эпидемиологической службой	2,0 м ³ /сут	1,5 м ³ /сут
Кек после центрифуг. Плотная масса состоящая из минеральных солей и органических соединений (влажность 70 %)	Вывозятся в отвал, в места согласованные с санитарно – эпидемиологической службой	26,0 м ³ /сут	15,8 м ³ /сут
Жидкие отходы	Отсутствуют		
Газообразные отходы	Отсутствуют		

Выводы к главе 2

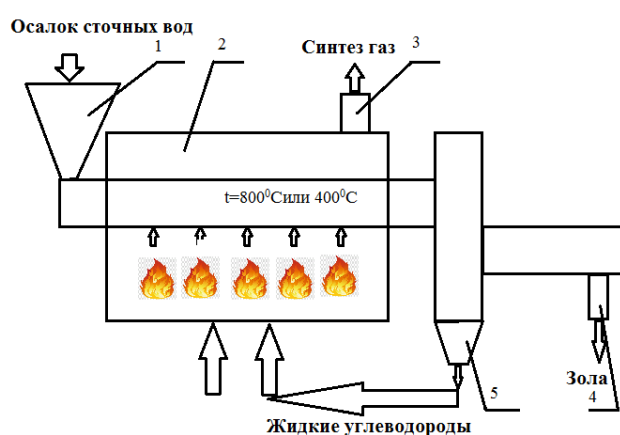
Таким образом, осадок сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. 2.1.7. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения, и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001. Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – Введ 2001 – 10 – 01. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7с.

Глава 3 Моделирование процесса пиролиза осадков сточных вод

3.1 Описание физической модели процесса пиролиза осадков сточных вод в лабораторных условиях

Пиролиз осадков сточных вод – это процесс деструктивного расщепления осадка под действием высоких температур 130 – 800 °С. В промышленных условиях пиролиз осуществляют при температурах 800 °С и 400 °С при давлениях, близких к атмосферному, а именно: на входе приблизительно 0,3 МПа, на выходе 0,1 МПа и без доступа кислорода (или с его ограничением). Факторы процесса, влияющие на выход продуктов пиролиза: исходное сырье, температура, давление. Продукты пиролиза осадков сточных вод: синтез-газ (аргон высшей категории), твердый продукт (зола осадка сточных вод), жидкий продукт (дистиллят и органическая часть) [24].

В основном процесс пиролиза включает следующие блоки (рисунок 3): загрузка сырья (требуемого качества), реактор (обеспечивающий нужный температурный режим и ограничение или отсутствие доступа кислорода) и устройства для приема готовых целевых продуктов.



1 – Загрузочное устройство; 2 – реактор; 3 – выход газообразных углеводородов; 4 – выход готового продукта после пиролиза; 5 – выход жидких углеводородов и воды

Рисунок 3 – Процесс пиролиза

Описание технологического процесса пиролиза:

1. Сырье непрерывно загружается в пиролизную камеру.
2. Топливо подается на горелку, установленную в топке, самотеком из топливного бака.
3. При работе на котельном (печном) топливе или дизеле на горелку компрессором подается воздух.
4. После стабилизации процесса горелка переводится на пиролизный газ, компрессор выключается.
5. Парогазовая смесь из пиролизной камеры через фильтр пиролизных газов поступает в систему конденсатов.
6. Парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике за счет циркуляции.
7. Охлаждение воды производится аппаратом воздушного охлаждения.
8. Далее продукты из теплообменника поступают в газожидкостный сепаратор, где происходит разделение жидкой и газообразной фракций:
 - жидкое пиролизное топливо сливается в накопительный бак;
 - пиролизный газ после очистки подается на горелочные устройства;
9. Сухой остаток выгружается шнеком, охлаждается в герметичном бункере и транспортируется в бункеры – накопители [5 ; 6].

В процессе эксперимента с использованием физической модели процесса пиролиза осадков сточных вод были применены следующие условия:

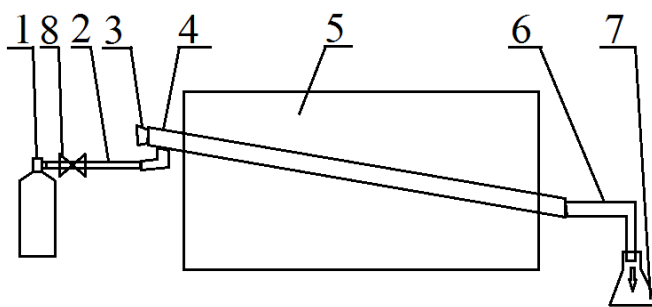
- сырье – осадок сточных вод с очистных сооружений ПАО«Тольяттиазот» после центрифугирования, предварительно высушенный;
- температура в ректоре 800 °С и 400 °С;
- время пребывания в пиролизной установке 3 часа;

- масса продукта приблизительно 130 – 140 г;
- давление на входе приблизительно 0,3 МПа, на выходе 0,1 МПа.

Эксперимент процесса пиролиза приводим при температурах 800 °С и 400 °С.

Физическая модель процесса пиролиза осадков сточных вод, разработанная в лабораторных условиях университета, включает (рисунок 4): загрузочное устройство (1) – выполняется кварцевая трубка, ректор (2) представлен трубчатой муфельной печью ($t = 800\text{ °С}$ и 400 °С) и устройством для приема готовых целевых продуктов (3, 4). В трубчатую муфельную печь (2) поместили кварцевую трубку (1) с помещенным предварительно осадком сточных вод (предварительно взвешенный). К кварцевой трубке с осадком сточных вод подвели инертный газ, в нашем случае аргон высшего качества для удаления кислорода и довели до температуры, которая достигается в пиролизной установке, а точнее 800 °С ; 400 °С . И выжигали осадок сточных вод при указанных температурах. Тем самым мы добились условий близких к условиям пиролиза в течение трех часов.

Пиролиз – это термический процесс разложения органических и неорганических соединений при недостатке или отсутствии кислорода и давлении близком к атмосферному. На рисунке 4 представлена физическая схема модели установки пиролиза в лабораторных условиях.



1 – газовый баллон (аргон высшей категории); 2 – силиконовый шланг; 3 – резиновая пробка для герметичности; 4 – кварцевая трубка; 5 – трубчатая муфельная печь; 6 – отвод для газа и жидкости; 7 – приемная колба; 8 – вентиль.

Рисунок 4 – Схема физической модели установки пиролиза в лабораторных условиях

Блок продувки системы состоит из баллона с инертным газом (1), а именно с аргоном высшей категории. Реактор представляет собой трубчатую муфельную печь (5), которая обеспечивает нагрев до температуры 800 °С и 400 °, в которой находится кварцевая трубка 4 с осадком сточных вод герметично закрытой резиновой пробкой 3 и приемной колбой 7.

Трубчатая муфельная печь обеспечивает нагрев до температуры 800 °С и 400 °С, нагревается синтез – газ выдерживается, тем самым нагревая отход: осадок сточных вод, дистиллят (влага) и органические вещества отходят в приемную колбу. По окончании испытания установку отключаем и ждем до полного остывания, затем извлекаем золу (один из продуктов пиролиза) после пиролизной установки. На рисунке 5 представлена физическая модель процесса пиролиза в лабораторных условиях.



Рисунок 5 – Физическая модель процесса пиролиза в лабораторных условиях

Состав газообразных продуктов пиролиза осадка сточных вод включает углеводороды разных классов С 1 – С 10 (таблица 12). При моделировании пиролизной установки при температуре 400° проводились замеры выброса газообразного продукта пиролиза на 1 – й; 10 – й; 60 – й, 120 – й и 180 – й минутах. Результаты замеров газа указаны в таблице 12.

Таблица 12 – Состав газообразных продуктов пиролиза осадка сточных углеводороды разных классов С 1 – С 10 при температуре 400 °С

Время замера, мин.	Концентрация содержания углеводородов С 1 – С 10 мг/ м ³
1	2,8
10	86,35
60	2844,8
120	661,2
180	1342,5

Установлено, что пиролиз сопровождается образованием жидкой углеводородной массы (внешний вид её – маслянистая, темно – коричневая, однородная жидкость с характерным запахом углеводородов, выделение жидкости, включая воду, мало зависит от режима пиролиза). Также выделяются углеводороды С 1 – С 10 (со специфичным запахом), но главная составляющая для данной работы – это кокс (продукт пиролиза).

Таким образом, утилизация осадков сточных вод путем пиролиза позволяет получить продукты разного агрегатного состояния.

3.2 Лабораторное исследование осадков сточных вод с очистных сооружений ПАО«Тольяттиазот»

После выжигания осадка сточных вод были проведены химические анализы на агрохимические показатели осадков сточных вод, которые должны соответствовать ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. Почвы. И СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. В таблице 13 указаны требования к осадкам сточных вод, используемых в качестве удобрений.

Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в

качестве удобрений» [18].

Таблица 13 – Агрохимические показатели осадков

Наименование показателя	Норма	Метод определения
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	20	ГОСТ 26213
Реакция среды ($pH_{\text{сол}}$)	5,5 – 8,5*	ГОСТ 26483
Массовая доля общего азота (N), % на сухое вещество, не менее	0,6	ГОСТ 26715
Массовая доля общего фосфора (P_2O_5), % на сухое вещество, не менее	1,5	ГОСТ 26717
* Осадки, имеющие значение $pH_{\text{сол}}$ вытяжки более 8,5, могут использоваться на кислых почвах в качестве организоизвестковых удобрений.		

3.3 Экспериментальные исследования осадков сточных вод

Осадок сточных вод, образующийся в процессе очистки сточной воды ПАО «Тольяттиазот», после прохождения этапа центрифугирования снижается в объеме, влажности сброженного осадка от 97,0 – 98 % до 30 %.

На базе аккредитованной лаборатории были проведены ряд химических анализов модельной смеси осадка сточных вод.

Пробу согласно выбранному патенту № RU 2 704292 C1 «Минеральное удобрение» [48], предварительно подготовили: сожгли на имитированной пиролизной установке. Кроме того, провели сравнительный анализ сырого осадка, и осадка обезвоженного и обеззараженного при температуре 130 °С.

3.3.1 Химический анализ модельной смеси пробы осадка сточных вод

Химический анализ на требования по ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. Почвы. И СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы, в том числе на содержание тяжелых металлов проводились в химической лаборатории по арбитражным нормативным документам: М – 02 – 902 – 125 – 2005; ПНДФ 16.1:2.23 – 2000; ГОСТ 26713 – 85; ГОСТ 27980 – 88; ГОСТ 26423 – 85.

Химический анализ соответствия ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 Охрана природы. Почвы. И СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения проводились в химической лаборатории по арбитражным нормативным документам: Нитриты NO_2 (нитритного азота) – ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.51 – 08; Аммиак NH_3 (азота аммонийного) – ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.30 – 02; Нитраты – ГОСТ 26951 – 86; N азот (по Кельдалю) – ГОСТ 26715 – 85; Массовая доля влаги – ГОСТ 26713 – 85; Массовая для органического вещества (органический углерод) – ГОСТ 27980 – 88; Водородный показатель (pH) – ГОСТ 26423 – 85; Калий (водорастворимая форма) – ГОСТ 31869 – 2012; Натрий (водорастворимая форма) – ГОСТ 31869 – 2012; Магний (водорастворимая форма) – ГОСТ 31869 – 2012; Стронций – ГОСТ 31869 – 2012; Кальций (водорастворимая форма) – ГОСТ 31869 – 2012; барий – ГОСТ 31869 - 2012; Массовая доля общего фосфора P_2O_5 (водорастворимая форма) – ГОСТ 26717 – 85; Фосфафт – иноны P_2O_5 (водорастворимая форма) – ПНД Ф 14.1:2.112 – 97; Гидрокарбонаты Водорастворимая форма – ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5); Карбонаты Водорастворимая форма – ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5); Свободная щелочность Водорастворимая форма – ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5); Общая щелочность Водорастворимая форма – ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5).

Результаты химического анализа на агрохимические показатели модельной смеси осадка сточных вод указаны в таблице 14, 15, результаты химического анализа на соответствие агрохимических показателей модельной смеси осадка сточных вод до и после моделирования пиролизной установки при температурах 400 °С и 800 °С, осадка сточных вод прокаленного при 130 °С.

По результатам химического анализа на агрохимические показатели модельной смеси осадка сточных вод после пиролиза при 800 °С $pH = 10,17 \pm 0,10$ ед. pH щелочная среда, а именно присутствие такой золы может иметь место только на закисленных почвах. Осадок сточных вод после термосушки при 130 °С имеет нейтральную pH $6,53 \pm 0,10$ ед. pH. Осадок сточных вод после пиролиза при 400 °С $pH = 7,74 \pm 0,10$ ед. pH нейтральная среда.

Таким образом, осадок сточных вод после пиролизной установки при 800 °С приобретает щелочную среду ($pH = 10,17 \pm 0,10$ ед. pH) и удобрения на основе такого ила можно использовать только на сильно закисленных почвах. При температуре 130 °С имеет нейтральную среду pH $6,53 \pm 0,10$ ед. pH, но до конца осадок сточных вод при температуре 130 °С обезвожить невозможно. Осадок сточных вод после пиролизной установки при 400 °С имеет нейтральную среду ($pH = 7,74 \pm 0,10$ ед. pH), полностью обезвоживается и обеззараживается, следовательно, может использоваться в производстве сельскохозяйственного удобрения.

Осадок сточных вод после обработки низкотемпературным пиролизом (400 °С) полностью соответствует агрохимическим показателям, а, следовательно, может использоваться в производстве сельскохозяйственных удобрений.

Таблиц 14 – Результаты химического анализа на соответствие агрохимических показателей модельной смеси осадка сточных вод до и после аналога пиролизной установки при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и осадка сточных вод прокаленного при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$

Показатель	Методика	Ил после пиролиза $800\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ил после пиролиза $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ил после печи $130\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ил до пиролиза (сырой)
Нитриты NO_2 нитритного азота	ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.51 – 08	$0,431 \pm 0,0431$ мг/ кг	$0,549 \pm 0,0549$ мг/ кг	$0,413 \pm 0,0413$ мг/ кг	$0,306 \pm 0,0306$ мг/ кг
Аммиак NH_3 азота аммонийного	ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.30 – 02	$4,164 \pm 0,4164$ мг/ кг	$5,160 \pm 0,516$ мг/ кг	$8,786 \pm 0,8786$ мг/ кг	$15,29 \pm 0,153$ мг/ кг
Нитраты	ГОСТ 26951 – 86	$15,5 \pm 2,325$ мг/ кг	$1750,96 \pm 262,64$ мг/ кг	$1750,96 \pm 262,64$ мг/ кг	$38,9 \pm 5,835$ мг/ кг
Н азот (по Кельдалю)	ГОСТ 26715 – 85	$2,04 \pm 0,2$ %	$1,97 \pm 0,2$ %	$1,52 \pm 0,2$ %	$1,12 \pm 0,2$ %
Массовая доля влаги	ГОСТ 26713 – 85	–	–	–	$33,6 \pm 2,4$ %
Массовая для органического вещества	ГОСТ 27980 – 88 (органический углерод)	–	–	$35,8 \pm 3,2$ %	$35,8 \pm 3,2$ %
Водородный показатель (рН)	ГОСТ 26423 – 85	$10,17 \pm 0,10$ ед. рН	$7,74 \pm 0,10$ ед. рН	$6,58 \pm 0,10$ ед. рН	$6,53 \pm 0,10$ ед. рН
Калий водорастворимые форты	ГОСТ 31869 – 2012	$30,97 \pm 2,17$ мг/ кг	$30,11 \pm 2,40$ мг/ кг	$22,11 \pm 2,40$ мг/ кг	$16,955 \pm 2,374$ мг/ кг
Натрий водорастворимые форты	ГОСТ 31869 – 2012	$33,88 \pm 1,59$ мг/ кг	$33,73 \pm 2,62$ мг/ кг	$24,43 \pm 2,62$ мг/ кг	$19,155 \pm 2,682$ мг/ кг
Магний водорастворимые форты	ГОСТ 31869 – 2012	$34,40 \pm 1,28$ мг/ кг	$33,52 \pm 2,61$ мг/ кг	$24,83 \pm 2,61$ мг/ кг	$18,67 \pm 2,614$ мг/ кг
Стронций	ГОСТ 31869 – 2012	$0,217 \pm 0,0434$ мг/ кг	–	–	–

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6
Кальций водорастворимые форты	ГОСТ 31869 – 2012	145,05 ± 5,21 мг/ кг	144,92 ± 9,49 мг/ кг	104,92 ± 9,49 мг/ кг	80,792 ± 8,073 мг/ кг
Массовая доля общего фосфора Р ₂ О ₅ кислоторастворимые формы	ГОСТ 26717 – 85	27588,98 ± 2526,37 мг/ кг 27,6 ± 0,3 %	27565,65 ± 2711,95 мг/ кг 27,6 ± 0,3 %	20,419 ± 2711,95 мг/ кг 20,4 ± 0,3%	15352,76 ± 2609,97 мг/ кг 1,5 ± 0,3 %
Гидрокарбонаты Водорастворимая форма	ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5)	61,0 ± 7,3 мг/ кг	274,5 ± 32,9 мг/кг	671,0 ± 80,5 мг/ кг	286,7 ± 34,4 мг/ кг
Карбонаты Водорастворимая форма	ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5)	9,0 ± 1,1 мг/ кг	Менее 6,0 мг/ кг	Менее 6,0 мг/ кг	Менее 6,0 мг/ кг
Свободная щелочность Водорастворимая форма	ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5)	0,15 ± 0,02 ммоль/ кг	Менее 0,1 ммоль/ кг	Менее 0,1 ммоль/ кг	Менее 0,1 ммоль/ кг
Общая щелочность Водорастворимая форма	ГОСТ 31957 – 2012 (п. 5)	1,0 ± 0,1 ммоль/ кг	4,5 ± 0,5 ммоль/ кг	1,40 ± 0,17 ммоль/ кг	1,0 ± 0,1 ммоль/ кг

Таблиц 15 - Результаты химического анализа на соответствие агрохимических показателей модельной смеси осадка сточных вод до и после аналога пиролизной установки при $t = 400^{\circ}\text{C}$ и 800°C и осадка сточных вод прокаленного при $t = 130^{\circ}\text{C}$

Показатель	Ил после пиролиза 800°C	Ил после пиролиза 400°C	Ил после печи 130°C	Ил до пиролиза (сырой)	Агрохимические нормы
Н азот (по Кельдалю)	$2,04 \pm 0,2 \%$	$1,97 \pm 0,2 \%$	$1,52 \pm 0,2 \%$	$1,21 \pm 0,20 \%$	Не менее $0,6 \%$
Массовая доля влаги	–	–	–	$33,6 \pm 2,4 \%$	Не нормируется
Массовая для органического вещества	–	–	$35,8 \pm 3,2 \%$	$35,8 \pm 3,2 \%$	Не менее 20%
Водородный показатель (рН)	$10,17 \pm 0,10$ ед. рН	$7,74 \pm 0,10$ ед. рН	$6,58 \pm 0,10$ ед. рН	$6,53 \pm 0,10$ ед. рН	$5,5 - 8,5$ ед. рН
Массовая доля общего фосфора P_2O_5 кислоторастворимые формы	$27588,98 \pm 2526,37$ мг/ кг $27,6 \pm 0,3 \%$	$27565,65 \pm 2711,95$ мг/ кг $27,6 \pm 0,3\%$	$20,419 \pm 2711,95$ мг/ кг $20,4 \pm 0,3 \%$	$15352,76 \pm 2609,97$ мг/ кг $1,5 \pm 0,3 \%$	Не менее $1,5 \%$

3.3.2 Эксперимент по росту растений

«Одним из быстрых методов оценки качества почвы является метод измерения роста контроля роста растений» [68].

Был проведен эксперимент оценки влияния состава почвы на рост растений.

Для эксперимента три вида почв:

1) Осадок сточных вод после пиролиза при температуре 800 °С в соотношении 1 часть осадка 5 частей торфа;

2) Осадок сточных вод обеззараженный и обезвоженный после термосушки при температуре 130 °С в течении 1 часа, 1 часть осадка 5 частей торфа;

3) Осадок сточных вод после пиролиза при температуре 400 °С в соотношении 1 часть осадка 5 частей торфа.

Сущность метода заключается в выращивании семян растений в двух контролируемых средах: контрольный – без удобрения – с удобрением. Испытания проводят не менее двух параллельных образцов, и не менее двух растений.

Объектом исследования в эксперименте явились растения: «Кресс – салат Весенний», «Кресс – салат Дукат» и «Горчицу салатную Старый лекарь». В качестве удобрения готовили смесь: осадок сточных вод после пиролиза при температуре 800 °С в соотношении 1 часть осадка 5 частей торфа.

Результаты указаны в таблицах 16, 17 и 18 и схематично приведены на рисунках 6, 7 и 8.

Для испытаний отбирали по три эксперимента

Таблица 16 – Горчица салатная «Старый лекарь»

	С удобрением			Без удобрения		
01.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
02.02.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 03.02.2020	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	85 %
05.02.2020 высота:	2 см	2 см	2 см	3 см	3 см	3 см
07.02.2020 высота:	2,5 см	2,5 см	2,5 см	4,2 см	4,2 см	4,5 см
07.02.2020 Диаметр розетки	1 см	1 см	1 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

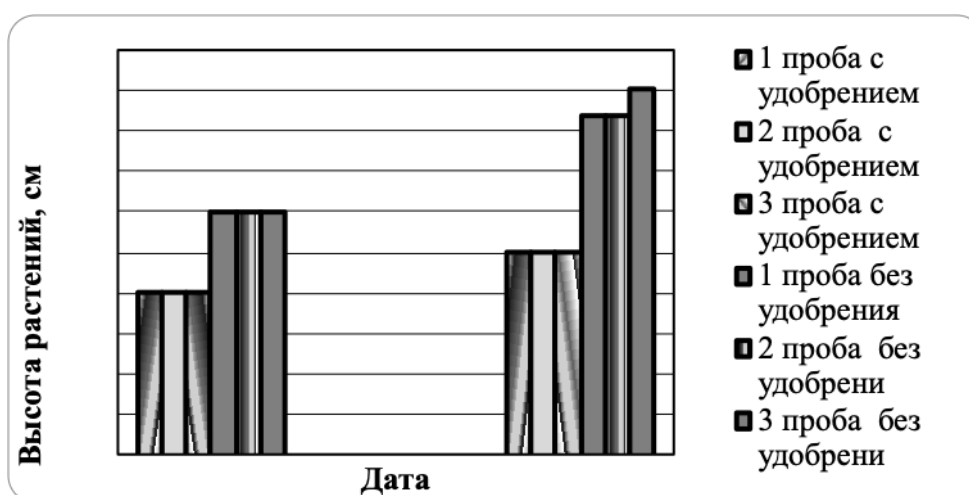


Рисунок 6 – Результаты всхожести горчицы салатной «Старый лекарь»

Таблица 17 – Кресс – Салат «Весенний»

	С удобрением			Без удобрения		
01.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
02.02.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 03.02.2020	95 %	90 %	95 %	80 %	80 %	85 %
05.02.2020 высота:	3,5 см	4 см	3,5 см	3,5 см	3,5 см	4 см
07.02.2020 высота:	5 см	5 см	5 см	6 см	6 см	5,5 см
07.02.2020 Диаметр розетки	1,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	2 см

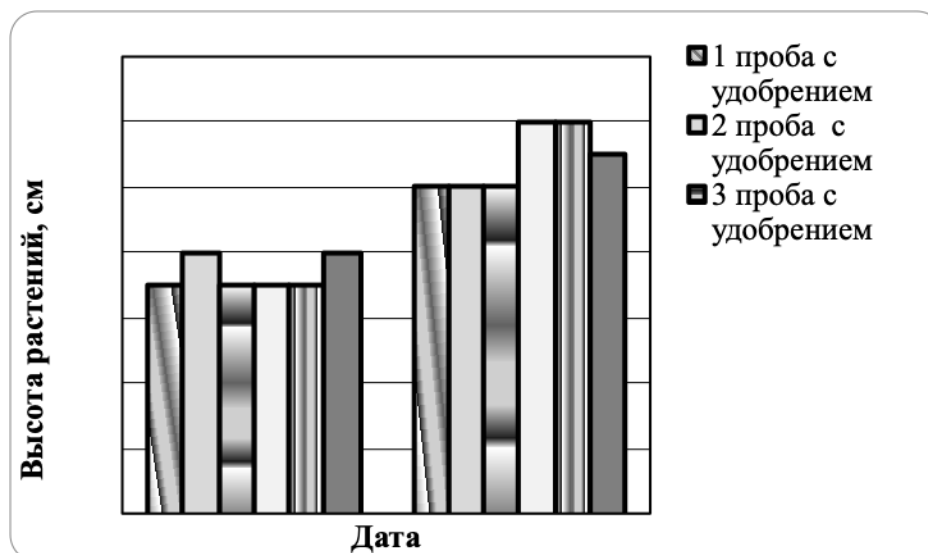


Рисунок 7 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Весенний»

Таблица 18 – Кресс – Салат «Дукат»

	С удобрением			Без удобрения		
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
01.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
02.02.2020	семена взошли					
Всхожесть	100 %	100%	100%	100%	100%	95%
03.02.2020 высота:	4 см	4 см	4 см	4,5 см	4,5 см	5 см
05.02.2020 высота:	4 см	4 см	4 см	6 см	6 см	7 см
07.02.2020 Диаметр розетки	1,7 см	1,8 см	1,8 см	2 см	2 см	2 см

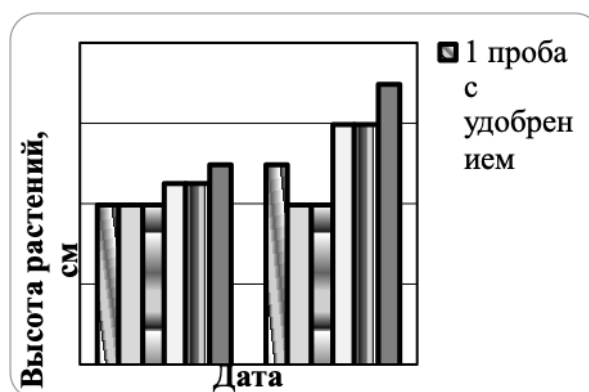


Рисунок 8 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Дукат»

Результат эксперимента показал, что растения без внесения удобрения растут рост растений с удобрением ниже в среднем в 1,35 раза, более того 12.02.2020 г 80 % растения с удобрениями погибли на седьмые сутки после всходов.

Провели повторный эксперимент по росту растений, в связи с неудачным первым опытом. Выбрали растения для проведения испытания: «Кресс – салат Забава», «Кресс – салат Широколистный» и «Горчицу салатную Старый лекарь». В качестве удобрения сделали смесь: Осадок сточных вод обеззараженный и обезвоженный, после термосушки при температуре 130⁰С в течении 1 часа. 1 часть осадка 5 частей торфа.

Результаты представлены в таблицах 19, 20 и 21 и схематично приведены на рисунках 9, 10 и 11.

Таблица 19 – Горчица салатная «Старый лекарь»

	С удобрением			Без удобрения		
16.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
17.02.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.02.2020	75 %	80 %	90 %	80 %	90 %	80 %
18.02.2020 высота:	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см
20.02.2020 высота:	4 – 4,5 см	4 – 4,5 см	4 – 4,5 см	4 см	4 см	4 см
01.03.2020 высота:	5 см	5 см	5 см	4,5 см	4,5 см	4,5 см
01.03.2020 Диаметр розетки	1 см	1 см	1 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

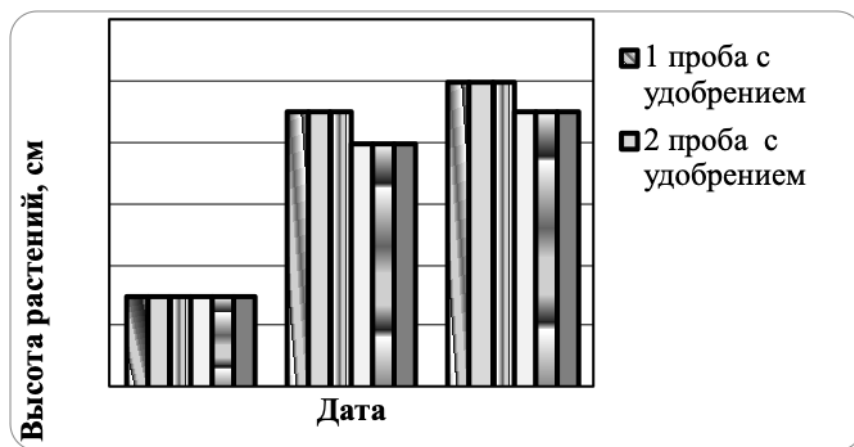


Рисунок 9 – результаты всхожести горчицы салатной «Старый лекарь»

Таблица 20 – Кресс – Салат «Широколистный»

	С удобрением			Без удобрения		
16.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
17.02.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.02.2020	90 %	80 %	90 %	80 %	90 %	75 %
18.02.2020 высота:	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см	1 – 1,5 см
20.02.2020 высота:	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 см	5,5 см	5,5 см
01.03.2020 высота:	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см
01.03.2020 Диаметр розетки	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

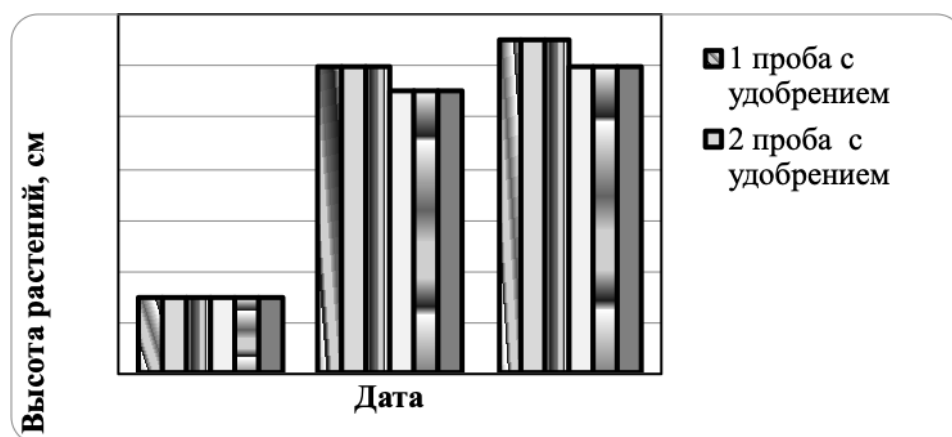


Рисунок 10 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Широколистный»

Таблица 21 – Кресс – Салат «Забава»

	С удобрением			Без удобрения		
16.02.2020	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения					
17.02.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.02.2020	95 %	100 %	100 %	100 %	100 %	90 %
18.02.2020 высота:	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см
20.02.2020 высота:	6 см	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см
01.03.2020 высота:	7 см	7,5 см	7,5 см	6 см	6 см	6 см
01.03.2020 Диаметр розетки	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

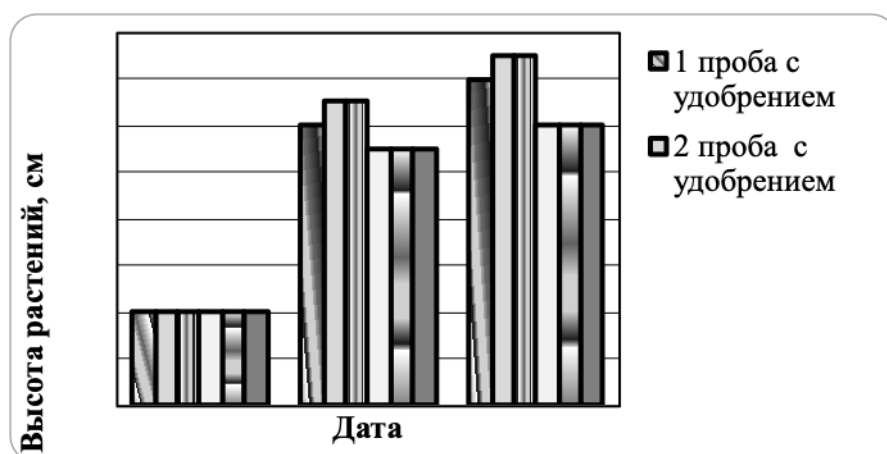


Рисунок 11 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Забава»

Эксперимент по росту растений после термосушки при температуре 130 °С. В результате повторного эксперименте было установлено, что рост опытных растений были интенсивнее в 1,25 раза, чем в контрольных. Кроме того, диаметр розеток удобренных растений больше в среднем в 1,33 раза, чем в контрольных.

Провели третий эксперимент по росту растений. Выбрали растения для проведения испытания: «Кресс – салат Забава», «Кресс – салат Широколиственный» и «Горчицу салатную Старый лекарь». В торф для посадки был добавлен осадок сточных вод после пиролиза при температуре 400°С в

соотношении 1 часть осадка 5 частей торфа. Результаты указаны в таблицах 22, 23 и 24 и схематично приведены на рисунках 12, 13 и 14.

Таблица 22 – Горчица салатная «Старый лекарь»

	С добавлением осадка сточных вод			Без добавления осадка сточных вод		
15.03.2020	Посев семян					
17.03.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.03.2020	100 %	100 %	100 %	90 %	90 %	95 %
18.03.2020 высота:	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см
20.03.2020 высота:	4 – 4,5 см	4 – 4,5 см	4 – 4,5 см	4 см	4 см	4 см
01.04.2020 высота:	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см	5 см	5 см	5 см
01.04.2020 Диаметр розетки	1,5 см	1,5 см	1,5 см	1 см	1 см	1 см

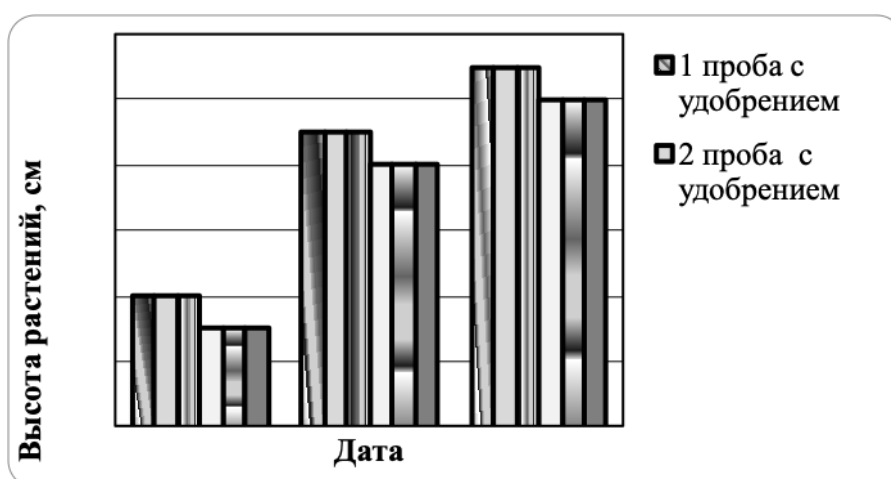


Рисунок 12 – Результаты всхожести горчицы салатной «Старый лекарь»

Таблица 23 – Кресс – Салат «Широколиственный»

	С добавлением осадка сточных вод			Без добавления осадка сточных вод		
15.03.2020	Посев семян					
17.03.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.03.2020	100 %	100 %	100 %	90 %	90 %	80 %

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7
18.03.2020 высота:	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см
20.03.2020 высота:	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 см	5,5 см	5,5 см
01.04.2020 высота:	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см	5,5 – 6 см
01.04.2020 Диаметр розетки	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

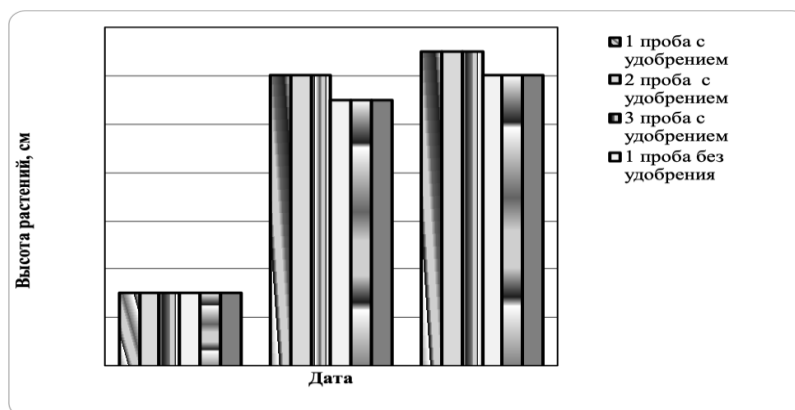


Рисунок 13 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Широколистный»

Таблица 24 – Кресс – Салат «Забава»

	С добавлением осадка сточных вод			Без добавления осадка сточных вод		
15.03.2020	Посев семян					
17.03.2020	семена взошли					
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
Всхожесть 18.03.2020	95 %	100 %	100 %	100 %	100 %	90 %
18.03.2020 высота:	2 см	2 см	2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см	1,5 – 2 см
20.03.2020 высота:	6 см	6 – 6,5 см	6 – 6,5 см	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см	5 – 5,5 см
01.04.2020 высота:	7 см	7,5 см	7,5 см	6 см	6 см	6 см
01.04.2020 Диаметр розетки	2 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см

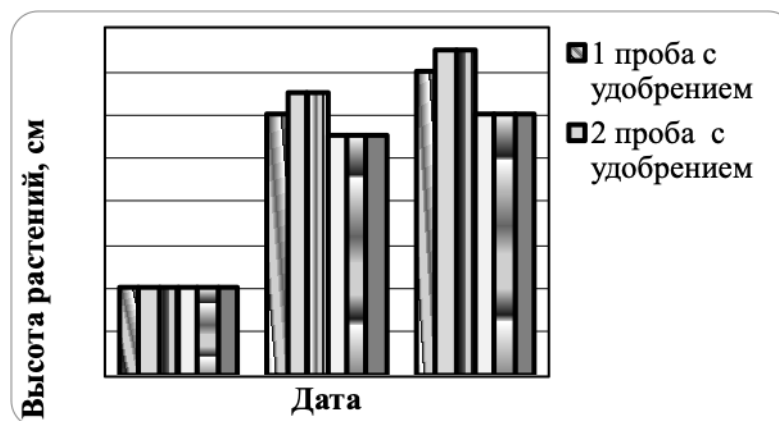


Рисунок 14 – Результаты всхожести Кресс – Салата «Забава»

Эксперимент после пиролиза при температуре 400 °С в соотношении 1 часть осадка 5 частей торфа оказал положительное влияние на рост растений при равных условиях уже на 4 день после посадки. А на 8 день видно, что и диаметр розетки значительно выше в эксперименте с осадком сточных вод, и высота растений с осадков выше.

Таким образом, согласно результатам анализа и эксперимента следует вывод: осадок сточных вод после сжигания на пиролизной установке при температуре 800 °С не подходит по эксперименту на всхожесть и по показателю рН = 10,17 ± 0,10 ед. рН, указаны в таблице 14 после термосушки при 130 °С из осадка сточных вод влага до конца не уходит, соответственно лучше использовать осадок сточных вод после сжигания на пиролизной установке при температуре 400 °С.

В результате эксперимента по росту растений установлено, что массовая всхожесть растений гораздо эффективнее с торфом с добавлением осадка, чем с чистым торфом.

В результате эксперимента установили, что показатели роста растений, произраставших с добавлением осадка сточных вод, после пиролиза при температуре 400 °С, на почве выше, чем показатели роста растений, произраставших на почве с добавлением торфа после пиролиза при 800 °С и после обезвоживания при температуре 130 °С.

Таким образом, качество почвы с добавлением осадка сточных вод после пиролиза при температуре 400 °С можно считать лучше по сравнению с другими исследованными образцами.

3.3.3 Эксперимент по определению токсичности по смертности тест – объекта *Daphnia magna* Straus в лабораторных условиях

Для проведения биотестирования по ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12 – 06 «Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета (издание 2014 года)» [51] предварительно отобранную пробу осадка сточных вод ПАО «Гьяттиазот», готовят к биотестированию путем подготовки вытяжки, а затем разбавления: в 10, 100 1000 и 10000 раз. Условия биотестирования указаны в таблице 25.

Таблица 25 – Условия биотестирования

Объект токсикологического анализа	Проба осадок сточных вод с ПАО «Гьяттиазот»
Тест-объект	Дафнии (<i>Daphnia magna</i> Straus) – синхронизированная одновозрастная культура
Модельный токсикант	Калий двуххромовоокислый ($K_2Cr_2O_7$) с массовой концентрацией от 0,2 до 0,8 мг/ дм ³
Контрольная проба	50 см ³ культивационной воды: – (рН 7,0 – 8,5); – жесткость общая от (80 – 250) мг/ дм ³ (выраженная в CaCO ₃); – температура от (+ 19) до (+ 25) °С
Общие требования к процедуре биотестирования	Количество контрольных проб – 1; количество опытных проб – 5; время наблюдения – 48 часов

Средняя летальная кратность разбавления вод, водных вытяжек осадка сточных вод составляет менее 0,99 % тест – объектов за 48 – часовую

экспозицию. Соответственно это является безвредной кратностью разбавлений водной вытяжки, вызывающую гибель не более 10 % тест – объектов за 48 – часовую экспозицию. Таким образом, установили, что вся исследуемой вытяжка осадка сточных вод с отсутствием погибших тест – объектов за 48 часов, $LKP_{50-48} = 10$ (кратность разбавления в 1, 10, 100, 1000 и 10000 раз). Результаты исследования приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты биотестирования

Дата биотестирования	Тестируемая проба	Тест-объект	Продолжительность наблюдения (ч, сут)	Оценка тестируемой пробы
28.04.2020	100 % 0,1 % 0,01 % 0,001 % 0,0001 %	дафния	48 часов/ 2 суток	Не оказывает токсическое действие. Безвредная кратность разбавления

Выводы к главе 3

Таким образом, определили, что класс опасности осадка сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» 5. Установлено, что в результате химического анализа качество почвы, с добавлением осадка сточных вод после пиролиза при температуре 400 °С можно считать лучше по сравнению с другими исследованными образцами. Осадок сточных вод после обработки низкотемпературным пиролизом (400 °С) полностью соответствует агрохимическим показателям, а следовательно, может использоваться в производстве сельскохозяйственных удобрений. В результате биотестирования измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности осадок сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» не оказывает токсического действия.

Глава 4 Техническое решение по использованию осадков сточных вод

4.1 Разработка технического решения по вторичному использованию осадков сточных вод

Задача вторичной переработки осадков сточных вод является одной из часто обсуждаемых проблем для мирового сообщества в целом. Следует заметить, что в странах бывшего Советского Союза ситуация с осадками сточных вод схожа с Российской Федерации.

В диссертации остановимся на переработки осадков сточных вод, так как удобрения на основе осадков сточных вод наиболее востребованы. В рамках патентного поиска и анализа литературных источников определили, что ранее чаще всего использовали осадки сточных вод в качестве удобрений. На данном этапе работы более всего понравился Патент № RU 2 704 292 С1 «Минеральное удобрение» [48]. За новизну мною было предложено обезвоживать и обеззараживать осадки сточных вод в термосушке установке.

Основным критерием эпидемиологической безопасности является отсутствие патогенных микроорганизмов, так как они являются возбудителями различных инфекционных заболеваний. Согласно «СП 32.13330.2012 Канализация. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.03 – 85 (с Изменениями № 1, 2) п. 9.2.14.46. Для обеззараживания осадков сточных вод в жидком виде или после обезвоживания могут применяться также следующие методы обработки: прогревание до 60 °С с выдерживанием при этой температуре не менее 20 мин; термическая сушка в сушильных аппаратах (за исключением низкотемпературных сушилок с температурой сушки менее 60 °С); применение обеззараживающих реагентов, а также других методов» [62].

Согласно «СанПиН 2.1.7.573 – 96 Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения п. 6.6. Обезвреживание и обеззараживание осадка сточных вод может быть осуществлено одним из следующих способов: термофильным сбраживанием в метантенках или термосушкой; облучением инфракрасными лучами (камера дегельминтизации); пастеризацией при температуре 70 °С и времени теплового воздействия не менее 20 минут ; аэробной стабилизацией с предварительным нагревом смеси сырого осадка с активным илом при температуре 60 – 65 °С в течение 2 – х часов; компостированием (с опилками, сухими листьями, соломой и торфом, другими водопоглощающими средствами) в течение 4 – 5 месяцев, из которых 1 – 2 должны приходиться на теплое время года, при условии достижения во всех частях компоста температуры не менее + 60 °С; выдерживанием на иловых площадках в условиях: I и II – го климатических районов в течение не менее 3 – х лет; III – го климатического районов – не менее 2 – х лет; IV – го климатического района – не менее 1 года. Сроки выдерживания осадков сточных вод на иловых площадках уточняются экспериментальным путем научно – исследовательскими учреждениями или учреждениями государственной санитарно – эпидемиологической службы на основании результатов лабораторных исследований, свидетельствующих об отсутствии в осадках жизнеспособных яиц гельминтов (аскарид, власоглавов, анкилостомид, онкосфер тениид, фасциол)» [56].

Согласно этим двум документам необходимым критерием является обеззараживание, в связи с тем, что нам для получения удобрения нужен сухой осадок сточных вод можно сделать выбор в сторону пиролизной установки при температуре 400 °С.

Было проведено ряд экспериментов модельной смеси. По результатам которых агрохимические показатели не соответствуют по ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 и СанПиН 2.1.7.573 – 96 по показателю на рН после пиролизной установки при температуре 800 °С был получен результат $10,17 \pm 0,10$ ед. рН,

так как до пиролизной установки $pH = 6,58 \pm 0,10$ ед. pH, пиролизной установки при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ был получен результат $7,74 \pm 0,10$ ед. pH, а после прокаливания осадка сточных вод при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ $pH = 6,53 \pm 0,10$ ед. pH. Из чего следует, что осадок сточных вод после пиролизной установки при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ приобретает щелочную среду и удобрения на основе такого ила можно использовать только на сильно закисленных почвах, при этом нельзя не учитывать, что при прокаливании осадка сточных вод при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ не полностью обезвоживаются [72].

Так же был проведен эксперимент по росту растений, он показал так же отрицательные результаты растения в одинаковых условия и приблизительно одинаковой всхожести, но при разном поливе повели себя однозначно. При поливе обычной водой результат оказался в пользу воды: при поливе водой растения лучше пошли в рост и диаметр розетки листьев больше.

Таким образом, согласно результатам анализа и установлено, что осадок сточных вод после сжигания на пиролизной установке при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ нам не подходит, при этом осадок сточных вод после сжигания на пиролизной установке при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ нам полностью соответствует по агрохимическим показателям согласно ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 и СанПиН 2.1.7.573 – 96 по показателям безопасного воздействия на окружающую среду.

Уменьшение объема осадков сточных вод – это начальная стадия их обработки и предназначена для уплотнения. Наиболее распространены гравитационный и флотационный методы уплотнения. Гравитационное уплотнение осуществляется в отстойниках – уплотнителях; флотационное – в установках напорной флотации. Применяется также центробежное уплотнение осадков в гидроциклонах, центрифугах и сепараторы.

На очистные сооружения поступают сточные воды, которые содержат различные по составу загрязнения. Осадки сточных вод – это суспензии, которые выделяются в процессе биологической, физико – химической и механической очистки.

Различают два вида осадков на сооружениях: сырой осадок – из первичных отстойников; избыточный активный ил – из вторичных отстойников.

В сыром осадке присутствуют патогенные микроорганизмы и яйца гельминтов. Из – за того, что в этом осадке используются элементы калий, фосфор, азот – это означает, что такой осадок в качестве удобрения применять нельзя.

В целом качественный состав осадка сточных вод с ПАО «Тольяттиазот» удовлетворяет требованиям СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. 2.1.7. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения, и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001. Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. Введ 2001 – 10 – 01. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

4.2 Выбор оборудования термической переработки осадков сточных вод

Исходя из требований к проведению процесса подготовки сырья, а именно минимальным воздействием на окружающую среду, а именно воздействием или устранением выбросов, снижением затрат на электроэнергию, и выполнения требованиям СанПиН к обеззараживанию и обезвоживанию осадков сточных вод, так же учитывая объемы осадков сточных вод, образующихся после очистки сточных вод применяем следующий способ: пиролизную установку периодического действия загрузочного типа.

Проанализировав достоинства и недостатки пиролизных установок, которые предлагаются на современном рынке сбыта, рассмотрев

энергопотребление, объем переработки и экологическую составляющую наиболее подходящей является установка УТД – 2.

Установка УТД – 2 имеет блочно – модульную конструкцию и состоит из двух реакторных аппаратов, в одном из которых осуществляется подготовительная сушка илов, а в другом – карбонизация. Возможно проведение процесса в одном реакторном модуле, разделенном на зону осушки и зону карбонизации.

Основные этапы технологического процесса переработки активного ила:

- 1) Перемещение исходного сырья (активного избыточного ила) по реактору осуществляется системой герметизированных шнеков;
- 2) Отходы поступают из шламонакопителя по системе шнеков в реактор, где высушиваются теплом горелок топки, пламя которых не соприкасается с перерабатываемыми материалами;
- 3) При продвижении отходов по камере реактора происходит их осушка и расщепление длинных молекул углеводородных соединений на более короткие;
- 4) Пиролизный газ и пары отводятся из камеры реактора через конденсатор и сепаратор, где происходит отделение и конденсация жидкой фракции;
- 5) Сухой остаток продвигается далее по камере реактора и после выхода из реактора также герметичным шнеком направляется в золоприемник.

Преимущества осушки ила на пиролизной установке УТД – 2:

– значительное уменьшение объемов исходного отхода и полное необратимое обезвоживание (продукт имеет гидрофобные свойства). Это важно, так как необработанные термически обезвоженные иловые осадки при депонировании на картах полигонов имеют свойство впитывать атмосферную воду и стойко ее удерживать, увеличивая свой объем;

- полностью обеззараживает ил сушка, удаляя патогенные микроорганизмы;
- осушка в пиролизной установке без прямого контакта отхода с пламенем не генерирует опасных выбросов, свойственных инсинерации, таких как диоксины;
- благодаря гибко настраиваемому автоматическому режиму работы установки можно регулировать необходимую степень осушки в зависимости от требуемых свойств получаемого продукта;
- установки термической деструкции (УТД) производства IPES имеют высокую степень заводской готовности. Монтаж на объекте включает в себя только подготовку площадки и подведение инженерных сетей;
- санитарно-защитная зона Установки мала, так как ее выбросы – продукты горения природного газа или дизельного топлива, используемых для разогрева отходов. Они не зависят от состава сырья, подаваемого на переработку;
- установка утилизации ила УТД – 2 отличается низким энергопотреблением, суммарно 35 кВт. Для ее обслуживания в автоматическом режиме достаточно смены из двух операторов с невысокой степенью квалификации. Установка утилизации ила УТД – 2 отличается низким энергопотреблением, суммарно 35 кВт. Для ее обслуживания в автоматическом режиме достаточно смены из двух операторов с невысокой степенью квалификации.

В основе производственного процесса лежит процесс пиролиза — способ контролируемого термического разложения исходного сырья без доступа кислорода на необходимые составляющие. В результате переработки сырья получается кондиционная продукция, которую можно использовать по назначению.

Применение переработанного сырья на углеводородной (органической) основе:

1) котельное (печное) топливо: используется по прямому назначению; используется для получения компонента бензина, дизельного топлива при поставке дополнительного оборудования (ректификационная колонна);

2) сухой остаток 5 класса опасности используется на местные, строительные и рекультивационные нужды;

3) тепло, выделяемое в процессе переработки (около 150 кВт/ч) используется для обогрева помещений;

4) пиролизный газ используется для работы установки.

Применение переработанного сырья на водной основе:

– дистиллированная вода: используется для приготовления буровых растворов; применяется как техническая вода при установке системы дополнительной очистки; применяется как питьевая вода при установке системы дополнительной очистки и минерализации;

– сухой остаток 4 – 5 класса опасности используется на местные, строительные и рекультивационные нужды,

– тепло, выделяемое в процессе переработки (около 150 кВт/ч) используется для обогрева помещений.

Преимущества УТД – 2 – 800:

1) минимальные выбросы в атмосферный воздух;

2) уникальная эксклюзивная технология, которая позволяет осуществлять непрерывный цикл переработки буровых шламов независимо от их состава;

3) загрузка исходного сырья на переработку без подготовительных работ;

4) низкая энергоемкость – 35 кВт;

5) производительность – 800 – 1500 кг/ч;

6) обеспечивает рациональное использование ценного ресурса — энергетической составляющей отходов (применяется в качестве альтернативного источника энергии);

7) отсутствие подвода / отвода воды обеспечивается замкнутым циклом системы охлаждения;

8) совершенная автоматизированная система управления позволяет контролировать все технологические параметры, управлять процессом автоматически или в ручном режиме с пульта управления оператора;

9) мобильность: установка расположена на собственном шасси — габаритные размеры — два 40 футовых контейнера;

10) обслуживающий персонал – 2 человека

Описание технологического процесса УТД – 2 – 800:

1) Сырье непрерывно загружается в пиролизную камеру:

– подача твердых отходов — при помощи шнека,

– подача жидких отходов — при помощи насоса;

2) Топливо подается на горелку, установленную в топке, самотеком из топливного бака;

3) При работе на котельном (печном) топливе или дизеле на горелку компрессором подается воздух;

4) После стабилизации процесса горелка переводится на пиролизный газ, компрессор выключается;

5) Парогазовая смесь из пиролизной камеры через фильтр пиролизных газов поступает в систему конденсатов.

6) Парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике за счет циркуляции;

7) Охлаждение воды производится аппаратом воздушного охлаждения;

8) Далее продукты из теплообменника поступают в газожидкостный сепаратор, где происходит разделение жидкой и газообразной фракций :

– жидкое пиролизное топливо сливается в накопительный бак ;

– пиролизный газ после очистки подается на горелочные устройства

9) Сухой остаток выгружается шнеком, охлаждается в герметичном бункере и транспортируется в бункеры – накопители.

4.3 Выбор и расчет сельскохозяйственного удобрения на основе осадка сточных вод

Исходя из требований «СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. 2.1.7. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения» [56] и «ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001. Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» [12] осадок сточных вод с промышленного предприятия ПАО «Тольяттиазот» соответствует нормам приведенным в вышеперечисленных документах. Более того согласно СанПиН 2.1.7.573 – 96 п. 6.6 предусматривается обезвреживание и обеззараживание осадка сточных вод термосушкой. Делаем вывод, что осадок сточных вод ПАО «Тольяттиазот» соответствует требованиям вышеуказанных документам. А это значит можно использовать осадок сточных вод ПАО «Тольяттиазот».

При выборе смешении удобрений за основу берется аммиачная селитра NH_4NO_3 , карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, двойной суперфосфат и калий хлористый рассмотрим фактическое значение и значение по литературным данным, при расчете будем рассматривать среднее значение элементов указанные в таблице 16. В данной работе выбирается наиболее приемлемое удобрение это уравновешенное когда соотношение N, P_2O_5 и K_2O одинаковые, поэтому выбирается на 600 г золы по 5 % действующих элементов, то есть стремимся приблизиться к взятому за основу патенту № RU 2 704292 C1 «Минеральное удобрение» [48], так как уже проверенный метод и при подобном соотношении компонентов у них хорошие результаты [52].

При химическом анализа осадка сточных вод получили результаты:

P_2O_5 – 1,5 %; $N_{\text{аммонийный}}$ – 1,12 %.

При расчете 700 г. осадка сточных вод, то получается 1,5 % – 10,5 г P_2O_5 ; – 1,12 % 7,84 г N [59].

Если брать осадок сточных вод, карбамид, двойной суперфосфат и калий хлористый то берем соотношение, указанное в таблице 27.

Таблица 27 – Расчетное количество питательных элементов в удобрении

Название удобрения	Компонент	Расчетное значение, %	Фактическое значение, %	Принятое для расчета, %
Аммиачная селитра NH_4NO_3	N	35	32-35	34
Карбамид $(NH_2)_2CO$	N	43	46	46
Двойной суперфосфат	P_2O_5	51,8	40-52	46
Калий хлористый	K_2O	63,1	50-62	56

Если брать осадок сточных вод, аммиачную селитру, двойной суперфосфат и калий хлористый то берем соотношение, указанное в таблице 28.

Таблица 28 – Расчетное количество компонентного состава удобрения с аммиачной селитрой

Название удобрения	Компонент	Предложено в патенте значение	Процентный расчет	Расчетное значение	Среднее значение	Среднее значение содержания основного вещества
Осадок сточных вод	C	700 г	100 %	700 г	700 г	85 %
Аммиачная селитра NH_4NO_3	N	125 г	34 %	50,34 г	50 г	5 %
Двойной суперфосфат	P_2O_5	95 г	46 %	49,6 г	50 г	5 %
Калий хлористый	K_2O	90 г	56 %	50,4 г	50 г	5 %

В случае, если брать вместо аммиачной селитры карбамид получается карбонизированный сухой остаток и берем соотношение указанное, в таблице 29.

Таблица 29 – Расчетное количество компонентного состава удобрения с карбамидом

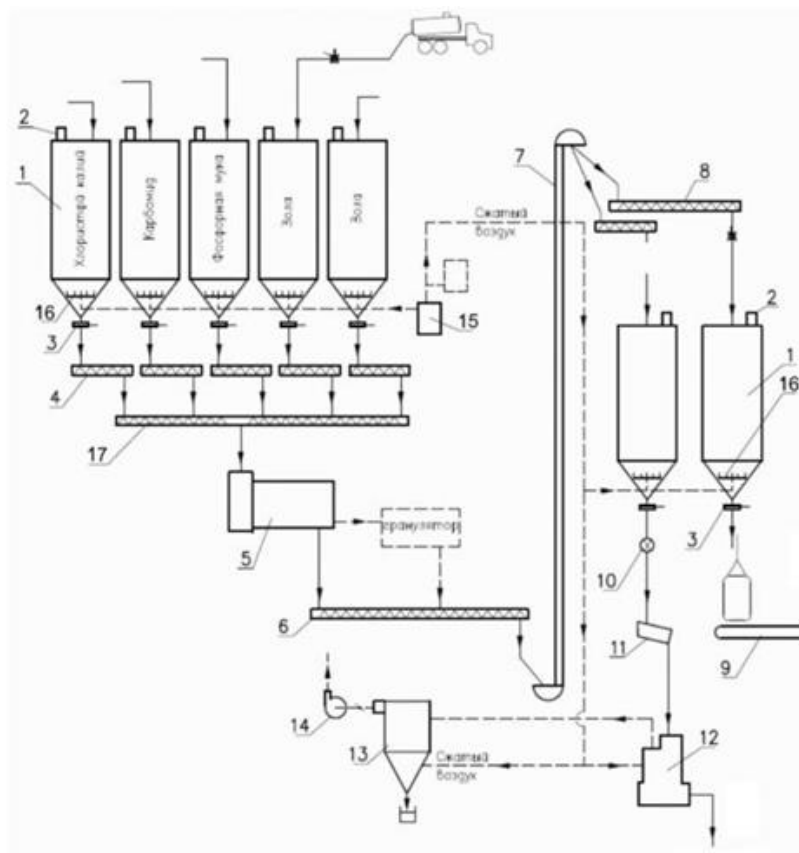
Название удобрения	Компонент	Предложение в патенте значение	Процентный расчет	Расчетное значение	Среднее значение	Среднее значение содержания основного вещества
Осадок сточных вод	C	700 г	100 %	700 г	700 г	85 %
Карбамид (NH ₂) ₂ CO	N	90 г	46 %	49,6 г	50 г	5 %
Двойной суперфосфат	P ₂ O ₅	95 г	46 %	52,4 г	50 г	5 %
Калий хлористый	K ₂ O	90 г	56 %	50,4 г	50 г	5 %

Выбранные в таблицах 28 и 29 соотношения смешения считается наиболее приемлемое уравновешенное удобрение.

4.4 Установка переработки осадков сточных вод при получении вторичного сырья

В рамках патентного поиска и анализа литературных источников определили, что ранее чаще всего использовали осадки сточных вод в качестве удобрений. На данном этапе работы мне более всего понравился Патент № RU 2 704 292 C1 «Минеральное удобрение» [48] в котором предлагается использовать осадок сточных вод в производстве минерального удобрения путем смешения следующих ингредиентов на 1 кг смеси: зола от сжигания осадка сточных вод, аммиачная селитра

(карбамид), двойной суперфосфат, калий хлористый, схема производства показана на рисунке 15. Изобретение позволяет увеличить объем производства минерального удобрения.



1 – силос металлический, 2 – фильтр рукавный; 3 – затвор отсечной; 4 – питатель шнековый; 5 – смеситель; 6 – конвейер винтовой; 7 – элеватор; 8 – конвейер винтовой; 9 – установка для затаривания Биг – бегов; 10 – затвор шлюзовый; 11 – сито барабанное; 12 – фасовочная машина; 13 – фильтр рукавный; 14 – вентилятор центробежный; 15 – компрессорная установка очистки воздуха; 16 – система аэрации силоса; 17 – конвейер винтовой с разрезным пером

Рисунок 15 - Схема производства минерального удобрения

Известно также взятое за прототип удобрение для подкормки садовых роз (Патент РФ 2620296, МПК С 05G1/ 00, Опубликовано: 24.05.2017 Бюл. № 15) содержащее минеральные компоненты, в качестве которых использованы зола котельных на твердом топливе, двойной суперфосфат, аммиачная селитра, медный купорос и сульфат калия при следующем соотношении компонентов, мас. % указано в таблице 30.

Таблица 30 - Компонентное содержание удобрений

Удобрение (компонент)	Процентное содержание
Двойной суперфосфат	7,0 – 9,0
Медный купорос	3,0 – 5,0
Аммиачная селитра	5,0 – 7,0
Сульфат калия	5,0 – 7,0
Зола котельных	Остальное

Задача достигается за счет использования в производстве минеральных удобрений в качестве основного сырьевого компонента, отличного по своим качествам от золы котельных на твердом топливе – золы очистных сооружений, полученной при сжигании осадка первичных отстойников и избыточного активного ила, образующегося в процессе очистки сточных вод городских очистных сооружений. Поставленная задача достигается удобрением, содержащем продукты переработки очистных сооружений, калий и производное фосфора, при этом в качестве продуктов переработки очистных сооружений содержит золу, полученную при сжигании осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод на очистных сооружениях при следующем соотношении компонентов указано в таблице 31.

Таблица – 31 – Состав удобрения

Удобрение (компонент)	Содержание
зола от сжигания осадка сточных вод	700 г
аммиачная селитра (карбамид)	50 г
двойной суперфосфат	50 г
калий хлористый	50 г

Заявленное техническое решение актуально для отечественной экономики, поскольку увеличивают объем производства за счет использования золы ила, полученной в процессе очистки сточных вод

городских очистных сооружений, т.е. предложение «промышленно приемлемо».

Использование заявляемых признаков только в определенных заявляемых соотношениях и режимах позволяет получить новый положительный результат, т.е. предполагаемое изобретение отвечает критерию «изобретательский уровень».

Возможность осуществления заявляемого изобретения показано следующими примерами, на которых производилась оптимизация весовых составов.

Выводы: Осадок сточных вод в качестве удобрения – мелиоранта, оказывает сильное влияние на всхожесть и массу растений, в зависимости от дозы внесения. Лучшие показатели были получены при содержании золы 30 % (опыт 3 на всхожесть растений).

На базе золы при добавке азотистых соединений и небольшого увеличения содержания фосфорных и калийных веществ, возможно получить комплексное гранулированное минеральное удобрение универсального использования.

Производство минеральных удобрений осуществляется с помощью установки, включающей блок приемки и подготовки золы и минеральных добавок.

Зола и минеральные добавки доставляются автотранспортом, взвешиваются на автовесах (на рисунке не показан) и далее подается в силос 1, снабженные рукавными фильтрами 2.

Зола из силосов 1 через систему аэрации силосов 16 и отсечных затворов (дозаторов) 3 поступает на установку пневматической и магнитной сепарации.

С помощью шнековых питателей 4 ингредиенты (зола, минеральные добавки) подаются на общий винтовой конвейер 6 с разрезным пером 17, который направляет их смесь в смеситель 5, откуда смесь может поступать либо в гранулятор, либо на конвейер 6, который направляет

смесь или гранулы через элеватор 7 в винтовой конвейер 8, который загружает силосы смесью или гранулами и через отсечные затворы 3 и установку 9 затаривает мешки. Другая часть смеси через шлюзовой затвор 10, барабанное сито 11 и фасовочную машину 12 поступает на хранение или транспортировку. Пыль смеси подается с помощью сжатого воздуха из компрессорной установки 15 из фасовочной машины в фильтр рукавный 13, предназначенный для отвода газов с помощью вентилятора 14 и для погрузки в фасовочную машину 12.

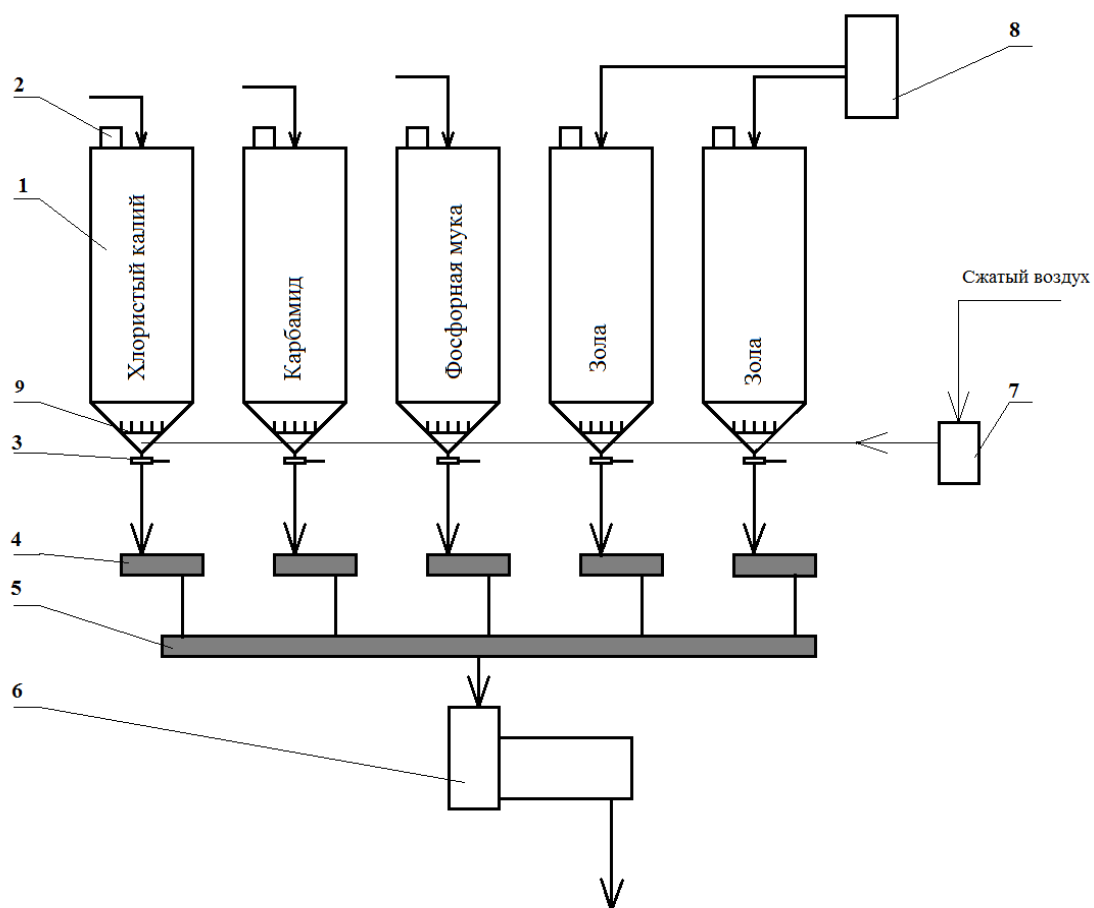
Для уменьшения слипания и улучшения истечения материалов все силоса оборудованы системами аэрации. Сжатый, очищенный от влаги, воздух на аэрацию подается от компрессорной.

Для очистки запыленного воздуха, выходящего из силосов, на каждом из них устанавливается напорный рукавный фильтр.

4.5 Установки переработки

Производство минеральных удобрений осуществляется с помощью установки, включающей блок приемки и подготовки золы и минеральных добавок[60]. Функциональная схема установки приведена на рисунке 16.

Кокс после пиролизной установки УТД – 2 поступает в силос металлический, где в дальнейшем смешивается с аммиачной селитра (карбамидом), двойным суперфосфатом и калием хлористым. Затем идет на расфасовку.



1 – силос металлический; 2 – фильтр рукавный; 3 – затвор отсечной; 4 – питатель шнековый; 5 – конвейер винтовой с разрезным пером; 6 – смеситель; 7 – компрессорная установка очистки воздуха; 8 – установка пиролиза; 9 – система аэрации силоса

Рисунок 16 - Функциональная схема установки

4.6 Основные этапы технологического процесса переработки осадков сточных вод

Основные этапы технологического процесса переработки активного ила представлены на рисунке 17.

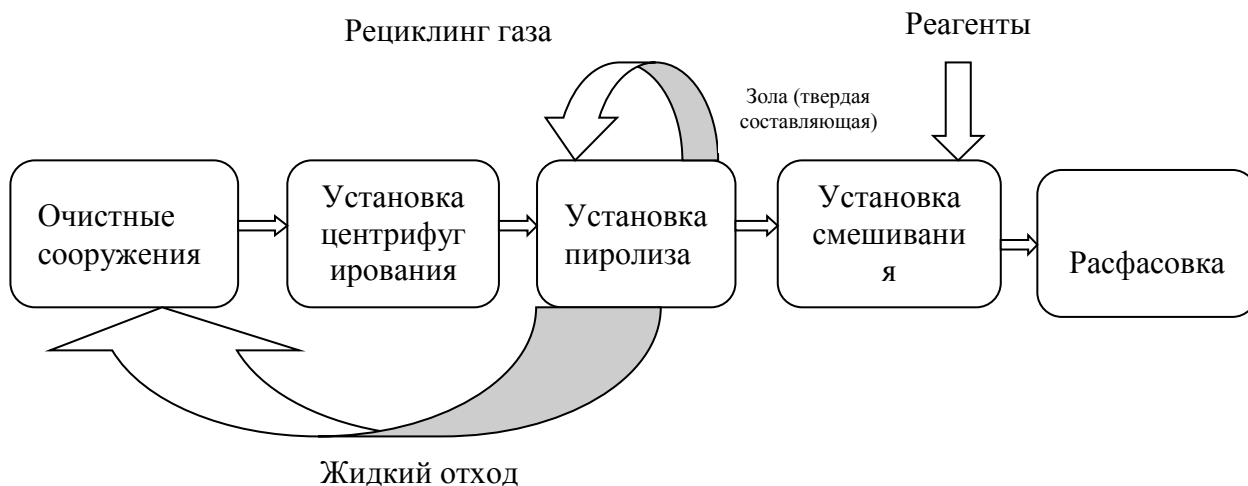


Рисунок 17 – Схема технологического процесса переработки осадков сточных вод

Из очистных сооружений осадки сточных вод направляются на установку центрифугирования. Из центрифуги осадок сточных вод направляются на установку пиролиза, где осадки сточных вод разделяются на три составляющие:

1. Газ, который участвует в рециклинге, а именно служит как топливо на той же пиролизной установке.
2. Жидкий отход, который направляется обратно на очистные сооружения.
3. Кокс, который мы используем для производства минеральных удобрений.

4.7 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод

Выход продуктов пиролиза осадка сточных вод при температуре 800°C , 400°C и термосушки при температуре 130°C приведены в таблицах 32, 33 и 34. Выход твердого продукта ($V(\text{тв.прод.})$) рассчитывается по формуле 1.

$$B (\text{тв. прод.}) = \frac{m (\text{тв. остатка})}{m (\text{сырья})} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где $B(\text{тв. прод.})$ – выход твердого продукта, %;

$m(\text{сырья})$ – масса сырья, г;

$m(\text{тв. остатка})$ – масса твердого осадка, г.

Таблица 32 – Материальный баланс при температуре 800 °С опыт 03.02.2020

Показатель	Приход	Расход
	загружено	получено
m (сырья), г	143,86	
m (тв. остатка), г		108,27
m (жидкости), г		35,58
потери		2,01
Σ сумма	143,86	143,86

Подставив значения в формулу (1) производим расчет выхода продукта при температуре 800 °С:

$$B (\text{тв. прод. } 800 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{108,27}{143,86} \cdot 100\% = 75,26\%$$

Выход твердого продукта при температуре 800 °С составил 75,26 %.

Таблица 33 – Материальный баланс при температуре 400 °С опыт 25.03.2020

	приход	расход
	загружено	получено
m (сырья), г	75,68	
m (тв. остатка), г		46,16
m (жидкости), г		27,60
потери		1,92
Σ сумма	75,68	75,68

Подставив значения в формулу (1) производим расчет выхода продукта при температуре 400 °С:

$$V (\text{тв. прод. } 400 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{46,16}{76,68} \cdot 100\% = 61,00\%$$

Выход твердого продукта при температуре 400 °С составил 61,00 %.

Таблица 34 – Материальный баланс при температуре 130 °С опыт 05.03.2020

	приход	расход
	загружено	получено
m (сырья), г	100,00	
m (тв. остатка), г		73,20
m (жидкости), г		26,80
потери		0,00
∑ сумма	100,00	100,00

Подставив значения в формулу (1) производим расчет выхода продукта при температуре 130 °С:

$$V (\text{тв. прод. } 130 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{73,20}{100,00} \cdot 100\% = 73,20\%$$

Выход твердого продукта при температуре 130 °С составил 73,20 %.

Выводы к главе 4

Таким образом, было предложено техническое решение по вторичному использованию осадков сточных вод в качестве составной части сельскохозяйственного удобрения, была определена температура процесса пиролиза – 400 °С, подобрана установка для пиролиза УТД – 2, предложена установка для смешения удобрения, то есть получения конечного продукта, выполнен расчет материального баланса.

Заключение

В результате качественного и количественного анализа осадка сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» определено валовое содержание ртути, кислоторастворимых форм свинца, кадмия, марганца, меди, никеля, хрома, цинка, валового содержания мышьяка, массовой доли влаги, органического вещества, рН водной вытяжки, все показатели полностью соответствует требованиям СанПиН 2.1.7.573 – 96 и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001.

Для проведения лабораторных испытаний была создана физическая модель пиролизной установки на базе лабораторий Тольяттинского государственного университета.

Проведены ряд химических исследований осадка сточных вод после пиролиза при температуре 800 °С и 400 °С и термосушки при температуре 130°С на соответствие агрохимических показателей по СанПиН 2.1.7.573 – 96 и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 среди которых: N азот (по Кельдалю), массовая доля влаги, массовая для органического вещества, водородный показатель водной вытяжки (рН), массовая доля общего фосфора P₂O₅, которые позволили сделать заключение о целесообразности использования осадка сточных вод после процесса пиролиза при температуре 400 °С.

В результате эксперимента по росту растений установлено, что массовая всхожесть растений гораздо эффективнее с торфом с добавлением осадка сточных вод, полученного после процесса пиролиза (T=400°С), чем с чистым торфом.

Экспериментально установлено, что показатели роста растений, произраставших с добавлением осадка сточных вод после пиролиза при температуре 400 °С, на почве выше, чем показатели роста растений, произраставших на почве с добавлением торфа после пиролиза при 800 °С и после обезвоживания при температуре 130 °С.

Класс опасности осадка сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» пятый. Установлено, что в результате химического анализа качество почвы, с добавлением осадка сточных вод после пиролиза при температуре 400 °С можно считать лучше по сравнению с другими исследованными образцами. Осадок сточных вод после обработки низкотемпературным пиролизом (400 °С) полностью соответствует агрохимическим показателям, а следовательно, может использоваться в производстве сельскохозяйственных удобрений. В результате биотестирования измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности осадок сточных вод с очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» не оказывает токсического действия.

Предложен и обоснован способ подготовки перед использованием осадков сточных вод в качестве получения удобрений сельскохозяйственного назначения, а именно использование пиролизной установки периодического действия грузочного типа УТД – 2.

Проведен расчет оптимального соотношения получения минерального удобрения путем смешения следующих ингредиентов смеси: осадок сточных вод (С) 700 г, аммиачная селитра NH_4NO_3 (N) 50 г или карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (N) 50 г, двойной суперфосфат (P_2O_5) 50 г, калий хлористый (K_2O) 50 г.

Предложения позволяют увеличить объем производства минерального удобрения и снизить накопления осадков сточных вод на иловых полях очистных сооружений промышленных предприятий.

Список используемых источников

- 1 Азарова И. Н. ВЭЖХ в аналитической химии окружающей среды / И. Н. Азарова, Г. И. Барам // Партнеры и конкуренты. 2003. – № 11. – с. 4 – 11.
- 2 Алексеев В. И. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий: учебное пособие / В. И. Алексеев, Т. Е. Винокуров, Е. А. Пугачев. – М.: Изд – во АСВ, 2003. – 176 с.
- 3 Алексеев В.И. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий: учебное пособие / В.И. Алексеев, Т.Е. Винокуров, Е.А. Пугачев. – М.: Изд – во АСВ, 2003. – 176 с.; Благоразумова А.М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод: учебное пособие. – СПб.: Изд – во Лань, 2014. – 208 с.
- 4 Афанасьев Р. А., Мерзлая Г.Е. Методические рекомендации по изучению эффективности нетрадиционных органических и органоминеральных удобрений. М.: Агроконсалт , 2000.
- 5 Благоразумова А. М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод: учебное пособие. Ч. 1. Новокузнецк : Сиб – ГИУ, 2010.
- 6 Благоразумова А. М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод: учебное пособие. – СПб. : Изд – во Лань, 2014. – 208 с.
- 7 Водный кодекс Российской Федерации от 3.06.2006 № 74 – ФЗ (ред. от 29.07.2027) // Собрание законодательства. 2006. № 23.
- 8 Гавриленко В.А. Мировой рынок минеральных удобрений // Вестник химической промышленности, НИИТЭХИМ. М., 2017.

9 Гаврилов М.М., Красников П.Е., Пименов А.А. Метод снижения концентрации растворимых форм тяжелых металлов в осадках сточных вод – вторичного материального ресурса для производства оригинального органического удобрения / Приоритетные направления развития науки и технологий, доклады XX международной научно-технической конференции. Тула : Изд – во «Инновационные технологии», 2016.

10 ГОСТ 2 – 2013 Селитра аммиачная. Технические условия (с Изменением N 1, с Поправкой). Введ. 2014 – 07 - 01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 33с.

11 ГОСТ Р 8.563 – 2009. Национальный стандарт Российской Федерации. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений (утв. и введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 15.12.2009 № 1253 – ст). Введ. 2010 – 04 – 15 М.: Стандартиформ, 2010. – 17 с.

12 ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001. Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. Введ 2001 – 10 – 01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 7 с.

13 ГОСТ 26713 – 85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка (определения влаги) (общего азота). Введ. 01 – 01 – 87.– М.: Издательство стандартов, 1986. – 4с.

14 ГОСТ 26714 – 85 Удобрения органические. Метод определения золы (определения золы). Введ. 01 – 01 – 87. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 4 с.

15 ГОСТ 26715 – 85 Удобрения органические. Метод определения общего азота (общего азота). Введ. 01 – 01 – 87. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 12 с.

16 ГОСТ 26716 – 85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора (общего фосфора). Введ. 01 – 01 – 87 – М.: Издательство стандартов, 1986. – 6 с.

17 ГОСТ 30772 – 2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Введ. – 2002 – 07 – 01.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 23 с.

18 ГОСТ Р 54534 – 2011. Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Введ. 2013 – 01 – 01. – М.: Стандартиформ, 2012. – 10 с.

19 ГОСТ Р 56226 – 2014. Осадки сточных вод. Методы отбора и подготовки проб. Введ 2016 – 01 – 01. М.: Стандартиформ, 2015. – 11 с.

20 Зенин А. А. Гидрохимия Волги и её водохранилищ. Л.: Гидрометеиздат, 1965.

21 Иванов М.Е. Олевский В.М., Поляков Н.Н., Стрижевский И.И., Ферд М.Л., Цеханская Ю.В., «Технология аммиачной селитры», М Химия, 1978г.; «Справочник азотчика», М, «Химия» (под общей редакцией Мельникова Е.Я. авторы разделов по производству аммиачной селитры: Олевский В.М., Поляков Н.Н., Цеханская Ю.В., Барбашов Ю.Д., Иванов М.Е., Поплавский В.Ю., Бруштейн А.И.), 1987, т.2, 142 – 201.

22 Информационно – технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов». М., 2015.

23 Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика / под ред. В.Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 629 с.

24 Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В2ч. Часть вторая . деструктивные процессы: Учебники и учеб. пособие для студентов высш. учебн. заведений. – М.: КолосС, 2007,334 с.

25 Кичигин В. И. Обработка и утилизация осадков природных и сточных вод: учебное пособие / В. И. Кичигин, Е. Д. Палагин – Самара, 2008. – 204 с.

26 Коминко Г. Возможность получения органоминеральных удобрений из осадков сточных вод / Галина Коминко, Katarzyna Gorazda,

Zbigniew Wzorek// 2015 – Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций, Рим.

27 Коминко Г. Устойчивое управление осадками сточных вод для производства органоминеральных удобрений/ Галина Коминко , Katarzyna Gorazda. Zbignik Wzorek. Katarzyna Wojtas//Googlr Scholar – 2009

28 Кыршев В.А., Гроздев С., «Предотвращение слеживаемости минеральных удобрений».

29 Лукреция Ламастра Осадок сточных вод для устойчивого сельского хозяйства: содержание загрязняющих веществ и потенциальное использование в качестве удобрения/ Лукреция Ламастра, Nicoleta Alina Suciу, Марко Тревизан// Springer International Publishing – 2018

30 М – 02 – 902 – 125 – 2005 Определение тяжелых металлов в иловых отсидках атомно – абсорбционным методом.

31 Марголис Ф. Г. Производство комплексных удобрений. [Текст] / Ф.Г. Марголис, Т.П. Унанянц – М: Химия, 1968.

32 Мерзлая Г. Е. Экологическая оценка осадка сточных вод // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 4. С. 38 – 42.

33 Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы санитарно – микробиологический анализ питьевой воды от 9 февраля 2001 г. МУК 4.2.1018 – 01.

34 Муравьев А. Г. Оценка экологического состояния почвы. Практическое руководство. [Текст] / А. Г. Муравьев, Б. Б. Карыев, А. Р. Ляндзберг – Крисмас – Санкт Питербург 2000.

35 Патент 2039726 Российская Федерация, МПК^{К7}С05F 7/00. Способ получения органоминерального удобрения / Петров В.Г.; заявитель и патентообладатель: Физико-технический институт со специальным конструкторским бюро Уральского отделения РАН; Оpubл: 20.07.1995, Бюл. № 12.

36 Патент 2104970 Российская Федерация, МПК⁷ С02F 11/10, С02F 11/18. Способ переработки осадков сточных вод с получением жидкого

топлива / Апостолов С. А. ; заявитель и патентообладатель: Апостолов С. А., Потапов Анатолий И ; Оpubл: 20.02.1998, Бюл. № 4.

37 Патент 2133231 Российская Федерация, МПК⁷ C02F 11/ 14, C02F 11/ 14, C02F 101/ 20, C02F 103/ 16. Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы / Зыкова И.В. заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна; Оpubл: 10.01.2004 Бюл. № 1.

38 Патент 2194686 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 3/ 00, C05G 5/ 0, B01J 2/ 30. Композиции с регулируемым выделением удобрения и способы их получения / Тэйсма Эдзе Ян (NL), Терлинген Йоханнес Гейсбертус Антониус (NL), Алто Сейя Хелена (GB), Ван Катовен Хенрикус Гейсбертус Адрианус (NL) – № 2000102710/12 ; заявл. 05.05.1998; опубл. 20.12.2002, Бюл. № 25 – 17 с.

39 Патент 2220923 Российская Федерация, МПК⁷ C02F 11/14, C02F 11/ 14, C02F 101/ 20. Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы / Зыкова И.В. заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «СКАРАБЕИ»; Оpubл : 10.01.2004 Бюл. № 2.

40 Патент 2237046 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/ 00. Комплексное удобрение на основе аммиачной селитры и способы их получения / Федоров А. Б. заявитель и патентообладатель : Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна ; Оpubл : 20.03.2012 Бюл. № 8.

41 Патент 2249867 Российская Федерация, МПК⁷G21F 9/20, G21F 9/16, G21F 9/28. Способ переработки радиоактивных илов и донных отложений / Варлаков А.П; заявитель и патентообладатель: ГУП г.Москвы объединенный эколого-технологический и научно – исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды «Радон»; Оpubл: 10.04.2005, Бюл №10.

42 Патент 2445297 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00, C05F 11/08, C05F 11/02, C05F 17/00. Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод / Федоров А. Б. заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна ; Оpubл: 20.03.2012 Бюл. № 8.

43 Патент 2463281 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/ 00. Способ получения удобрений из ила / АХО Олли, заявитель и патентообладатель: САВАТЕРРА ОЙ; Оpubл: 10.10.2012 Бюл. № 28.

44 Патент 2489414 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00. Способ получения органоминерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования / Правкина С.Д., Карякин А.В., Левин В. И. Хабарова Т.В. заявители и патентообладатели : Правкина С.Д., Карякин А.В., Левин В. И. Хабарова Т.В. Оpubл : 10.08.2013 Бюл. № 22.

45 Патент 2511296 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 1/00. Способ получения композитных органоминеральных удобрений для внесения в почву готовых почвенных субстратов / Конов М. А., Хамизов Р. Х., заявитель и патентообладатель : Открытое акционерное общество «Научно – производственное предприятие «Радий» Оpubл : 10.04.2014 Бюл. № 10.

46 Патент 2556721 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00. Способ получения органо – минерального удобрения из осадков городских сточных вод/ Вайсман Я. И., Глушанкова И.С., Дьяков М.С., Гуляева И. С. заявитель и патентообладатель : Открытое акционерное общество федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Оpubл : 20.07.2015 Бюл. № 20.

47 Патент 2588646 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/ 00. Способ и устройство для получения органических удобрений из осадков

сточных вод/ М. Бокман, Н. Струнникова патентообладатели : Х.Л. Клинт Вотер Л. т.д. Опувл : 10.07.2016 Бюл. № 19.

48 Патент 2704292 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 1/ 00; C05F 7/ 00; C05C 1/ 00; C05C 9/ 00; C05B 1/ 04; C05D 1/ 02 Минеральное удобрение/ Анисимов А Д, Дмитревский БА, Ермоленко Н. Е., Киселев М.В., Левшин С.И., Степаненко А.И. заявители и патентообладатели Государственное унитарное предприятие «Водоканал Санкт – Петербурга»,

Общество с ограниченной ответственностью «Центр масштабирования технологий переработки отходов» Опувл : 25.10.2016 Бюл. № 30.

49 Письмо министерство природных ресурсов и экологии российской федерации от 06.11.2013 г. № 05 – 12 – 44/ 21713 «по вопросу разъяснения применения природоохранного законодательства российской федерации при отнесении иловых» / СПС «Консультант Плюс».

50 ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2 – 03. Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления. Введ августа 2014. – Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. – М., 2014.

51 ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12 – 06, Т 16.1:2:2.3:3.9 – 06 Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества *Darfnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета (издание 2014 года).

52 Позин М. Е. Технология минеральных удобрений (производство азотных удобрений). Москва 1965 – с 61.

53 Поляков М. Зеленая химия: очередная промышленная революция // Химия и жизнь. 2006. № 6.

54 Постоянный технический регламент. Цех нейтрализации и очистки промстоков N CO – 3р. ПАО «Тольяттиазот» // Тольятти, 1986. – с. 253.

55 Приказ Министерства энергетики и ЖКХ Самарской области от 22.05.2013 г. № 79 «Об утверждении инвестиционной программы ООО «Самарские коммунальные системы» на 2013 – 2019 гг.» // СПС «Консультант Плюс».

56 СанПиН 2.1.7.573 – 96. Санитарные нормы и правила. 2.1.7. Почва, очистка, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения.

57 Селезнева А. В. Пространственная неоднородность антропогенной нагрузки на реки // Экология и промышленность России. 2007. № 12.

58 Сергеев Ю. А. Карбамид. Свойства, производство, применение [Текст] / Ю. А. Сергеев, Н. М. Кузнецов, А. В. Чернов – Нижний Новгород: 2015.

59 Соколовский А. А. Краткий справочник по минеральным удобрениям. [Текст] / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц – М: Химия 1968.

60 Соколовский А.А Технология минеральных удобрений и кислот. [Текст] / А. А. Соколовский, Е. В. Яшке – М: Химия 1979.

61 СП 1.2.1170 – 02 «Гигиенические требования к безопасности агрохимикатов». Агрохимикаты на основе осадков сточных вод. Введ. 31.10.1996 № 2.1.7.573 – 96. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – с 35.

62 СП 32.13330 – 2012. Канализация. Наружные сети и сооружения. – Введ. 01.01.2013. – М.: Минрегион России, 2012. – 97 с.

63 Суад Джаффар Абдул Хали. Влияние осадка городских сточных вод на качество почвы и сельскохозяйственных культур / Суад Джаффар

Абдул Халик, Ахмед Аль – Бусаиди , уштак Ахмед, Малик Аль – Варды, Хешам Аграма, Б. С. Чоудри // Springer Berlin Heidelberg – 2017.

64 Федеральный закон от 10.01.2002 № 7 – ФЗ «Об охране окружающей среды» // Собрание законодательства РФ. 2002. № 2.

65 Федеральный закон от 21.07.2014 № 219 – ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. 2014. № 30 (Часть I).

66 Федеральный закон от 27 декабря 2002 года: № 184 – ФЗ «О техническом регулировании» // Собрание законодательства РФ. 2002 № 184 – ФЗ.

67 Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО 2017) утвержден Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (взамен ФККО 2016). Действует с 24 июня 2017. (в ред. Приказов Росприроднадзора от 20.07.2017 № 359, от 28.11.2017 № 566, от 02.11.2018 № 451) (в т.ч. с изменениями вст. в силу 08.12.2018).

68 Фомин Г. С. Справочник Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. [Текст] / Г. С. Фомин, А.Г Фомин – Москва : ВНИИСтандарт 2000.

69 Хенце М. Армоэс П. Ля-Кур-Янсен Й. Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. М.: Мир, 2006.

70 Хисамеева Л. Р. Обработка осадков городских сточных вод Учебное пособие // Л. Р. Хисамеева, А. С. Селюгин, Р. Н. Абитов, А. В. Бусарев, Н. С. Урмитова. Казань 2016, 11 с.

71 Чернышев А. К. Левин Б. В. Туголуков А. В. Огарков А. А. Ильин В. А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М. 2009.

72 Янин Е. П. Сжигание осадков городских сточных вод (проблемы и способы) // Ресурсосберегающие технологии. 2006. № 24.

73 Bartłomiej Michał Cieślik. Аналитические и законодательные проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод / Bartłomiej Michał Cieślik, Lesław Świerczek, Piotr Konieczka // Monatshefte für Chemie – химический ежемесячный – 2018 – 09.08.2018 с. 149.

74 Holger Kirchmann От сельскохозяйственного использования осадка сточных вод до извлечения питательных веществ: перспективы почвоведения/ Holger Kirchmann, Gunnar Börjesson, Thomas Kätterer, Ярив Коэн/ Springer Нидерланды – 2016.