

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)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и нефтехимии

(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Получение органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

Обучающийся

Т.А.Пустовитова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

канд. пед. наук, доцент М.В. Кравцова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	10
1.1 Состав и свойства осадка сточных вод.....	10
1.2 Анализ использования осадков сточных вод промышленных предприятий как вторичного сырья	11
1.3 Исследование требований к осадкам сточных вод для дальнейшего использования в качестве органоминерального удобрения	22
Глава 2 Исследование осадков сточных вод с промышленных предприятий	25
2.1 Отбор проб отработанного илового осадка	25
2.2 Анализ ключевых показателей качества отработанного илового осадка и набор статистических данных.....	25
2.3 Описание экспериментальных исследований.....	26
2.4 Результаты анализа образцов активного ила	29
Глава 3 Моделирование процесса пиролиза осадков сточных вод.....	34
3.1 Описание физической модели пиролиза отхода осадка сточных вод в лабораторных условиях	34
3.2 Оптимальный режим пиролиза для извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод	35
3.3 Изменение свойств осадка сточных вод после процесса пиролиза	42
3.4 Биоуголь как основной компонент органоминерального удобрения из осадка сточных вод	43
3.5 Экспериментальные исследования полученного посредством пиролиза биоугля.....	44
3.5.1 Пиролиз осадка сточных вод	44
3.5.2 Анализ ключевых показателей качества осадка сточных вод после процесса пиролиза.....	46
3.5.3 Результаты экспериментальных исследований	47
3.5.4 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод (образца №1).....	50

3.5.5 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод (образца №2).....	51
3.5.6. Отгонка водяным паром твердого продукта пиролиза	52
Глава 4 Разработка рецептуры органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод	59
4.1 Оценка качества агрохимических показателей различных образцов почв.....	60
4.1.1 Отбор проб.....	60
4.1.2 Анализ ключевых показателей качества отработанных образцов почв.....	60
4.1.3 Результаты анализа образцов почв.....	61
4.2 Эксперимент по росту растений.....	64
Глава 5 Техническое решение по использованию осадков сточных вод.	91
5.1 Подбор оптимального оборудования для производства органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод.....	91
5.1.1 Пиролизная печь	93
5.1.2 Устройство для транспортировки сыпучих материалов.....	95
5.1.3 Устройство для измельчения сырья.....	96
5.1.4. Циклон для сухих опилок	97
5.1.5 Устройство для смешивания сыпучих материалов	97
5.1.6 Устройство для получения гранул	98
5.1.7 Устройство для возврата некондиционных гранул обратно в цикл гранулирования	99
5.1.8 Ленточный транспортер L-образного типа	100
5.2 Расчёт экономической эффективности технологического решения.....	100
5.3 Расчет углеродного следа, обусловленного выбросами парниковых газов при утилизации осадка сточных вод	104
Заключение	108
Список используемых источников.....	110

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

В последнее время проблема образования большого количества осадков сточных вод на очистных сооружениях промышленных и химических предприятиях как никогда актуальна. По данным, в России, ежегодно образуется до 2,5 млрд. тонн осадков сточных вод с влажностью 95-97% или порядка 110-140 млн. тонн по сухому веществу. Уровень их вторичного использования оценивается всего в 1,2-1,7%.

Как правило, осадки сточных вод размещают на иловых картах, что влечет за собой отчуждение большого количества территорий. В городе Тольятти иловые карты занимают по площади порядка 130 га. Поэтому необходимо подобрать оптимальный метод вторичного использования осадка сточных вод для снижения илового осадка и его объёмов, сокращая площади земель, отводимых под строительство иловых карт и экологическую нагрузку.

Осадок сточных вод имеют в своем составе необходимые для роста и развития растений биогенные элементы и органические соединения, такие как общий фосфор, азот и калий. По этой причине осадок сточных вод представляет большой интерес в сфере агротехнике в роли органоминерального удобрения и средства для улучшения структуры почвы. При внесении осадка сточных вод понижается кислотность почвы, повышается содержание азота, фосфора, калия и гумусовых веществ. На кислые почвы, особенно благоприятно влияют осадки сточных вод после обработки известью.

Объект исследования: технология получения органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод.

Предмет исследования: осадок сточных вод с очистных сооружений с промышленных предприятий.

Цель: повышение эффективности использования осадка сточных вод в качестве компонента органоминерального удобрения.

Гипотеза исследования состоит в предположении возможности использования осадков сточных вод, образующихся на очистных сооружениях промышленных предприятий в качестве компонента органоминерального удобрения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести качественный анализ осадков сточных вод на соответствие агрохимическим показателям, согласно требованиям, предъявленным к удобрениям на основе осадков сточных вод (ГОСТ Р 54651-2011);
- провести дополнительную обработку осадка сточных вод методом пиролиза для повышения эффективности органоминерального удобрения;
- провести анализ возможной рецептуры и технологии получения органоминерального удобрения из осадка сточных вод промышленных предприятий;
- подобрать оптимальный компонентный состав органоминерального удобрения для разного вида почв (городской, сельскохозяйственной, промышленной);
- рассчитать экономическую эффективность предлагаемого решения и подобрать необходимое оборудование для его реализации;
- рассчитать углеродный след, образующихся в результате размещения осадка сточных вод на иловых картах.

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

Опытно-экспериментальная база исследования: исследования проводились на основе научно-исследовательской и учебной базы кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Тольяттинского государственного университета:

- лаборатория «Утилизация и рециклинг отходов»;
- лаборатория «Экоаналитика и химический мониторинг окружающей среды»;
- лаборатория «Технология органических соединений»;
- лаборатория "Общей и неорганической химии".

Научная новизна исследования:

- предложение по оптимизации технологии применения осадка сточных вод в качестве компонента для органоминерального удобрения с использованием пиролизной установки;
- состав органоминерального удобрения на основе осадков сточных вод с очистных сооружений промышленных предприятий.

Теоретическая значимость исследования заключается в систематизации аналитического обзора научных трудов, патентов и научно-исследовательских работ отечественных и зарубежных ученых в области существующих методов утилизации и вторичного использования осадка сточных вод. Составления методологии проведения экспериментальных исследований для определения качественного состава осадка сточных вод и оптимального состава осадка, для его использования в качестве компонента органоминерального удобрения.

В данной работе использовались материалы в области влияния осадков сточных вод на урожайность, структурные и физические показатели сельскохозяйственных культур, утилизации осадков сточных вод, следующих отечественных ученых: Т.С. Якимова, А. Х. Куликова, А.Х. Куликова, Н. Г. Захаров И.В. Старостина, И.В. Овчарова, А.Н. Антипова С.С Рязанов, В.И. Кулагина, А.Н. Грачев, С.А Забелкин А.Л. Межевова и др.

Практическая значимость исследования заключается в предложении повышения эффективности вторичного использования осадка сточных вод в качестве органоминерального удобрения за счет применения технологии пиролиза и подбора оптимальной температуры для сохранения

агрохимических показателей осадка по требованиям ГОСТа. На основе физической модели установки пиролиза подобран, рассчитан и подтверждён экспериментальными данными оптимальный состав и рецептура органоминерального удобрения для использования на почвах разного назначения (сельскохозяйственных, городских и промышленных). Для предложенной рецептуры органоминерального удобрения разработана технологическая схема его приготовления с подбором оборудования согласно требуемым параметрам.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: точным следованием методическим указаниям при выполнении лабораторных экспериментальных исследований, используемые методики утверждены государственными аккредитационными органами, пробы для исследований отбирались на иловых картах промышленных предприятий города Тольятти.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в:

- анализе научных трудов и патентов для обоснования оптимального решения использования осадка сточных вод в качестве компонента органоминерального удобрения;
- проведении лабораторных исследований качественного состава образцов осадков сточных вод, на соответствие требованиям ГОСТа;
- подборе оптимальной температуры пиролиза для повышения эффективности применения органоминерального удобрения на физической модели установки пиролиза;
- проведение лабораторных исследований качественного состава осадка сточных вод на соответствие требованиям ГОСТа, после процесса пиролиза;
- подборе оптимальной рецептуры органоминерального удобрения для почв различного назначения;

- разработке технологической схемы и подбор оптимального оборудования для приготовления предлагаемой рецептуры органоминерального удобрения;

- экспериментальном исследовании эффективности предлагаемой рецептуры органоминерального удобрения на тест-объектах (кресс салат и горчица);

- расчете углеродного следа, обусловленного выбросами парниковых газов при утилизации осадка сточных вод.

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

- международный научно-практический семинар «Экобиотехнологии в утилизации отходов и ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде (НВОС)», по результатам опубликована статья в сборнике;

- международный научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке 2022», по результатам опубликована статья в сборнике;

- участие в полуфинале мероприятия программы «УМНИК»;

- «студенческие дни науки в ТГУ», по результатам опубликована статья в сборнике;

- публикация материалов в сборнике Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И. Н. Ульянова г. Чебоксары;

- публикация статьи «Исследование осадков сточных вод для получения органоминерального удобрения // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 4. С. 17-21 (научная статья из списка научных журналов, включенных в БД Скопус ISSN: 18160395);

- публикация в «XLIX Самарская областная студенческая научная конференция»;
- участник форум-конкурса "Актуальные проблемы недропользования" – 2023.

На защиту выносятся: предложение по оптимизации технологии вторичного использования осадка сочных вод в качестве компонента органоминерального удобрения и подборе оптимальной рецептуры органоминерального удобрения на основе биоугля полученного после процесса пиролиза для почв различного назначения.

Структура магистерской диссертации. Магистерская диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемых источников, включающий 47 источников, в том числе 5 иностранных источников. Объем работы составляет 117 страниц, так же работа содержит 15 рисунков, 53 таблицы и 3 формулы.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Состав и свойства осадка сточных вод

«Осадок сточных вод состоит из живых организмов и твердого субстрата. Живые организмы представлены скоплениями бактерий и одиночными бактериями, простейшими червями, плесневыми грибами, дрожжами, актиномицетами и редко — личинками насекомых, рачков, а также водорослями и др. Сообщество всех живых организмов, населяющих ил, называют биоценозом. Биоценоз активного ила в основном представлен двенадцатью видами микроорганизмов и простейших» [19].

«Сухое вещество осадка сточных вод содержит 70—90% органических и 10—30% неорганических веществ. Субстрат, которого в активном иле может быть до 40%, представляет собой твердую отмершую часть остатков водорослей и различных твердых остатков. К нему прикрепляются организмы осадка сточных вод» [19].

«В осадке сточных вод находятся организмы различных групп. Возникновение таких групп зависит от состава сточных вод, содержания в них кислорода, температуры, реакции среды, содержания солей, окислительно-восстановительного потенциала и других факторов. По экологическим группам микроорганизмы делятся на аэробов и анаэробов, термофилов и мезофилов, галофилов и галофобов. При очистке промышленных сточных вод преобладают аэробные микробы» [20].

«В осадке сточных вод встречаются представители четырех видов простейших: саркодовые, жгутиковые, реснитчатые и сосущие инфузории. Простейшие организмы не принимают непосредственного участия в разрушении органических загрязнений, но поглощают большое число бактерий (одна инфузория пропускает через свой организм от 20 до 40 тысяч бактерий), поддерживая их оптимальное содержание в иле. Они способствуют осаждению ила и осветлению сточных вод. Коловратки - микроскопические

организмы длиной 0,01-2,5 мм - существуют только при наличии в сточной воде кислорода. Они питаются бактериями и простейшими» [20].

«В осадке сточных вод в определенных соотношениях содержатся названные группы бактерий, но в зависимости от состава сточных вод преобладает одна из групп, а остальные ей сопутствуют. Только основная группа бактерий участвует в процессе очистки сточных вод, а сопутствующие группы микробов подготавливают среду для существования микроорганизмов этой, основной группы, обеспечивая ее питательными и ростовыми веществами и утилизируя продукты окисления. Биомасса основной физиологической группы бактерий, ведущих процесс окисления, составляет в илах 80—90%, а остальное - биомасса сопутствующих бактерий и других организмов» [20].

«Качество ила определяется скоростью его осаждения и степенью очистки жидкости. Крупные хлопья оседают быстрее, чем мелкие. Состояние ила характеризует иловый индекс, который представляет собой отношение объема осаждаемой части активного ила к массе высушенного осадка (в граммах) после отстаивания в течение 30 минут. Чем хуже оседает ил, тем более высокий иловый индекс он имеет» [19].

1.2 Анализ использования осадков сточных вод промышленных предприятий как вторичного сырья

«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)» [15].

«Осадки сточных вод подразделяются на следующие виды: грубые (которые задерживаются решетками), тяжелые (которые оседают в

песколовках), жиры и механические примеси (которые задерживаются в отстойниках и жироловках), сырой осадок (который оседает в первичных отстойниках) и активный ил (который выпадает в осадок из первичного отстойника при биологической очистки сточных вод)» [15].

«Ил – элементарные частички природного тела размером менее 0,001мм. 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 IV класса (код по ФККО (федеральному классификационному каталогу отходов) 72222111394 осадок биологических очистных сооружений хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод обезвоженный методом естественной сушки малоопасный)» [15].

«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 с развитием микробиологических элементов» [15].

«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» [15].

Наиболее распространёнными в России методами переработки и утилизации осадка сточных вод являются следующие:

- захоронение на иловых картах (с последующим обезвоживанием);
- сжигание;
- анаэробное сбраживание;
- компостирование;
- стабилизирование известью.

Существенными недостатками всех этих методов является использование дорогостоящих реагентов, образование большого количества вредных газов в процессе переработки и большое потребление энергоресурсов.

Накопление осадка сточных вод на иловых картах на сегодняшний день является самым опасным и нецелесообразным с точки зрения экологии методом.

Наиболее безопасным методом является переработка осадка сточных вод, которая осуществляется в три этапа.

Первый этап заключается в предварительном обеззараживании осадка сточных вод, которое осуществляется при помощи дезинфицирующих средств, основным компонентом которых является перекись водорода. Данный процесс проводят в закрытом вентилируемом помещении.

Во время второго этапа происходит детоксикация при помощи сорбента, который выдерживают около 2 часов.

Третий и завершающий этап - это обезвоживание осадка сточных вод.

После обработки осадок сточных вод можно использовать следующим образом:

- как жидкое топливо;
- в качестве корма для животных (преимущественно осадок сточных вод от городских стоков);
- в качестве компонента органоминерального удобрения;
- для производства хлореллы;
- в качестве компонента для плодородия песчаных почв.

Рассмотрев имеющиеся методы использования осадка сточных вод, можно сделать вывод, что наиболее перспективным методом является его применение в качестве компонента органоминерального удобрения. Это позволит сократить количество иловых карт на территории промышленных предприятий.

«Известно, что в процессе работы очистных сооружений основным

отходом является осадок сточных вод, который содержит в своем составе органические и неорганические вещества различного происхождения» [15].

«Использование осадка сточных вод в качестве вторичного сырья напрямую зависит от его химического состава» [15].

«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. Большинство авторов работ по исследованию осадков сточных вод считают, что аналитические методы и способы подготовки могут быть использованы при мониторинге осадка сточных вод. Наиболее важными являются хроматографические методы, а также методы, основанные на индуктивно связанной плазме и основанные на масс-спектрометрии» [16].

«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» [16].

«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 Хольгер Кирхманн, Гуннар Бёрессон, Томас Кэттерер, 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» [16].

«Результаты многолетних полевых экспериментов показывают, что снижение загрязнения металлами при повторном применении осадка сточных вод опровергло 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» [16].

«Ученые утверждают, что использование осадка сточных вод с городских очистных сооружений в почве является эффективным методом рециркуляции для небольших муниципалитетов, но что обработка органических отходов из крупных городов требует других решений» [15].

«Большие объёмы осадков сточных вод, которые собираются в больших и малых городах, на пахотных землях равномерно распределены быть не могут по следующим причинам» [15].

– «высокий уровень воды и низкое питательных веществ в осадке сточных вод, что делает транспортировку на большие расстояния слишком дорогостоящий» [15];

– «низкая доступность питательных веществ в осадке сточных вод

на заводах, что приводит к небольшому увеличению урожайности даже после многих лет повторного добавления осадка» [15].

По этим причинам извлекать питательные вещества из осадка сточных вод является одним из перспективных путей, в качестве аналога над прямой переработкой органических отходов.

«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» [15], [43].

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

Таблица 1 – Патентный поиск способов переработки осадков сточных вод

Патент	Предложение	Продукт
1	2	3
«Патент № RU2508253C2 «Способ переработки осадков сточных вод»» [23].	«Изобретение может быть использовано при переработке осадков сточных вод, в частности городских сточных вод, и их утилизации в качестве средства для повышения плодородия почвы. Для осуществления способа отферментированные в естественных условиях в течение не менее трех месяцев осадки с влажностью 20-40% смешивают со связующей добавкой и минеральными компонентами, гранулируют при температуре 45-95°C, затем гранулы сушат до влажности 8-16%. Связующую добавку - гумат натрия применяют в количестве 2-3% от сухой массы осадков, а минеральные компоненты источник азота - карбамид и источник калия - хлористый калий - в количестве 5-7% и 5-6% от сухой массы осадков соответственно. Полученные гранулы содержат сбалансированный набор питательных элементов в легкоусвояемой форме для широкого ряда сельскохозяйственных культур» [23].	Удобрение для сельскохозяйственных культур

Продолжение таблицы 1

1	2	3
«Патент № RU 2457909 «Способ переработки осадков сточных вод»» [24].	«Изобретение относится к химической промышленности и к сельскому хозяйству, а именно к технологии переработки осадков городских сточных вод в органические удобрения. Способ переработки осадков сточных вод включает обработку осадков химическими реагентами. Обработанные аминокислотным реагентом-детоксикантом, содержащим ионы меди, цинка, свинца, хрома, кобальта, никеля и кадмия, осадки выдерживают до достижения pH 7,2-7,5, с последующим распределением осадков на иловых картах и обработкой перемешанного с водой аминокислотным реагентом-бактерицидом, на основе гидратов гидроксоаминокислотных комплексных соединений меди (2+) с выдерживанием обработанного осадка по времени, зависящим от объема осадка на одной площадке и числа мест дозировки на иловых картах, и повторной обработкой осадка, распределенного на карте, аминокислотным реагентом-детоксикантом, приготавливаемым из белоксодержащих материалов, перемешанным с водой в процентном содержании 10% реагента-детоксиканта к 90% воды и выдержкой осадков в течение 20 дней. Далее производят компостирование полученной органоминеральной композиции» [24].	Органоминеральное удобрение

Продолжение таблицы 1

1	2	3
«Патент № № RU 93030808 «Способ переработки осадков сточных вод»» [25].	«Способ переработки осадков сточных вод относится к охране окружающей среды и утилизации осадков сточных вод и может быть использован для переработки на органоминеральное удобрение жидких навозов и куриного помета. Цель изобретения - повышение степени обезвоживания осадков, уменьшение расхода адсорбента, улучшение качества удобрения. Способ заключается в введении в качестве адсорбента карбида кальция и использовании выделяющегося при этом ацетилена в качестве топлива для дополнительной подсушки предварительно обезвоженных осадков» [25].	Упрощение технологии обезвоживания осадка сточных вод
«Патент № RU 2309129 Система переработки осадка сточных вод» [26].	«Изобретение относится к области санитарной техники, может быть использовано при переработке осадка сточных вод крупных населенных пунктов и изготовлении изделий для промышленного и гражданского строительства. Система включает блоки обезвоживания осадка, сушки и сжигания обезвоженного осадка, удаления золы из уходящих газов и очистки дымовых газов» [26].	Строй материалы
«Патент № RU2239620C2 Способ переработки органосодержащего илистого осадка сточных вод» [27].	«Изобретение относится к области переработки осадков сточных вод с целью их утилизации и получения горючих продуктов, удобрений, сырья для производства строительных материалов» [27].	Горючие продукты и строй материалы

Продолжение таблицы 1

1	2	3
«Патент № 2 708 985 С1 «Способ получения натурального органоминерального удобрения на основе фосфоритной муки» [28].	«Способ включает получение удобрения путем смешения фосфоритной муки с гуминовыми веществами, взятыми в количестве $2 \div 9$ % масс. с последующей сушкой смеси при $85 \div 105^{\circ}\text{C}$ » [28].	Органоминеральное удобрение
««Патент № RU 2 514 221 С1 Способ получения органоминерального удобрения из осадка сточных вод с помощью компостирования» [29].	«Способ получения органоминерального удобрения из осадка сточных вод с помощью компостирования, при котором смешивают осадок сточных вод с опилками (отходы деревопереработки) в соотношении, равном 1:0,12 по массе или 1:0,61 по объему, или с измельченной соломой в соотношении, равном 1:0,11 по массе или 1:1,82 по объему, затем в данную смесь добавляют сульфат калия в количестве 0,2-0,3% по массе субстрата и компостируют в буртах. Изобретение позволяет упростить, удешевить технологию получения органоминеральных удобрений и повысить удобрительную ценность конечного целевого продукта» [29].	Органоминеральное удобрение
«Патент № RU 2463281 С1 «Способ получения удобрений из ила»» [30].	«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» [30].	Удобрение

Продолжение таблицы 1

1	2	3
««Патент № RU 2039726 C1 «Способ получения органического удобрения»» [31].	«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» [31].	Органоминеральное удобрение
«Патент № RU 2 220923 C1 «Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы»» [32].	«Заявитель предлагает 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 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» [32].	Удобрение

Вывод: в результате патентного поиска и анализа литературных

источников определили, что наиболее оптимальным решением вторичного использования осадок сточных вод является его использование в качестве органоминерального удобрений. На данном этапе работы в патенте № RU 2 514 221 C1 описан способ применения осадка сточных вод в производстве органоминерального удобрения путем смешивания фосфогипса и древесных опилок. Изобретение позволяет стабилизировать качественные показатели осадка сточных вод и получить эффективное органоминеральное удобрение.

1.3 Исследование требований к осадкам сточных вод для дальнейшего использования в качестве органоминерального удобрения

Осадок сточных вод может быть вторично использован в качестве органоминерального удобрения для сельскохозяйственных культур, для этого необходимо соблюдать требования ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков» [3], требования которого исключают использование осадков, содержащих токсичные вещества I и II классов опасности. Вторичное использование осадка сточных вод возможно при выполнении следующих условий:

- предприятие соблюдения требованиям ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001 [2], ФЗ от 27.12. 2002г. № 184 – ФЗ «О техническом регулировании» [39] и другие нормативные документы.
- предприятие указывает в документах, что осадок используется в качестве товара.

«Осадки образуются в процессе механической, биологической и реагентной очистки, представляет собой суспензии, состоящие из 70 – 75 % активного ила и органических веществ» [15].

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.

«Для транспортировки осадка сточных вод его необходимо освободить от свободной и коллоидно-связанной воды» [16].

«Удельное сопротивление - свойство воотдачи осадка сточных вод, которое является соотношением между количеством свободной и коллоидно – связанной воды» [16].

«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)» [16].

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» [16].

«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» [16].

Требования ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков». Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Агрохимические и токсикологические показатели нормы состава удобрений

Наименование показателя	Норма для	
	групп удобрений I*	групп удобрений II**
Массовая доля примесей токсичных элементов (валовое содержание), в том числе отдельных элементов, мг/кг сухого вещества, не более:		
-свинец	130,0	250,0
-кадмий	2,0	15,0
-цинк	220,0	1750,0
-медь	132,0	750,0
-никель	80,0	200,0
-хром	90,0	500,0
-ртуть	2,1	7,5
-мышьяк	2,0	10,0
Массовая доля влаги, %, не более	70	
Массовая доля органического вещества на сухой продукт, %, не менее	30	
Показатель активности водородных ионов солевой суспензии, ед. рН	6,0-8,0	
Массовая доля питательных элементов (в пересчете на сухое вещество), %, не менее:	0,6	
- азот общий		
- фосфор общий, в пересчете на P ² O ⁵	0,7	
- калий общий, в пересчете на K ² O	0,1	
* Удобрения группы I: удобрения на основе осадков сточных вод, используемые для выращивания технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур, в личном подсобном хозяйстве при выращивании рассады овощных и цветочных культур.		
** Удобрения группы II: удобрения на основе осадков сточных вод, используемые под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации свалок твердых бытовых отходов.		

Выводы к первой главе.

В результате литературного обзора и патентного поиска было определено, что наиболее эффективным способом вторичного использования осадка сточных вод является его применение в качестве компонентного состава органоминерального удобрения. Определена актуальность исследования, поставлены цели и задачи исследования.

Глава 2 Исследование осадков сточных вод с промышленных предприятий

2.1 Отбор проб отработанного илового осадка

Отбор проб производился на иловых полях согласно требованиям, ГОСТ Р 56226-2014 «Ресурсосбережение Осадки сточных вод Методы отбора и подготовки проб» [4] на химических предприятиях с иловой карты №1 и иловой карты №2.

2.2 Анализ ключевых показателей качества отработанного илового осадка и набор статистических данных

В рамках данной работы были проведены лабораторные исследования образцов активного ила с двух разных химических предприятий на предмет агрохимических показателей и анализа приемлемости их последующего применения в качестве удобрения для земель разного назначения.

Определение данных показателей производилось согласно стандартам, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 - Перечень используемых стандартов

Группа показателей	Показатель	Стандарт
Агрохимические	рН	«ГОСТ 27979-88 Удобрения органические. Методы определения рН» [5].
	Влажность	«ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка» [6].
	Органическое вещество	«ГОСТ 27980-88 Удобрения органические Методы определения органического вещества» [7].
	Общий фосфор	«ГОСТ 26717-85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора» [8].
	Общий азот	«ГОСТ 26715-85 Удобрения органические. Метод определения общего азота» [9].
	Общий калий	«ГОСТ 26718-85 Удобрения органические. Метод определения общего калия» [10].

Продолжение таблицы 3

Группа показателей	Показатель	Стандарт
Токсикологический	Свинец	«ГОСТ Р 53218-2008 Удобрения органические. Атомно-абсорбционный метод определения содержания тяжелых металлов» [11].
	Кадмий	
	Цинк	
	Медь	
	Никель	
	Хром	

В разделе 2.3 приводится более подробное описание экспериментальных исследований.

2.3 Описание экспериментальных исследований

В начале исследования агрохимических показателей образцов осадка сточных вод их необходимо довести до постоянной массы при температуре 100°C, параллельно с этим определяется влажность осадка сточных вод согласно ГОСТ 26713-85.

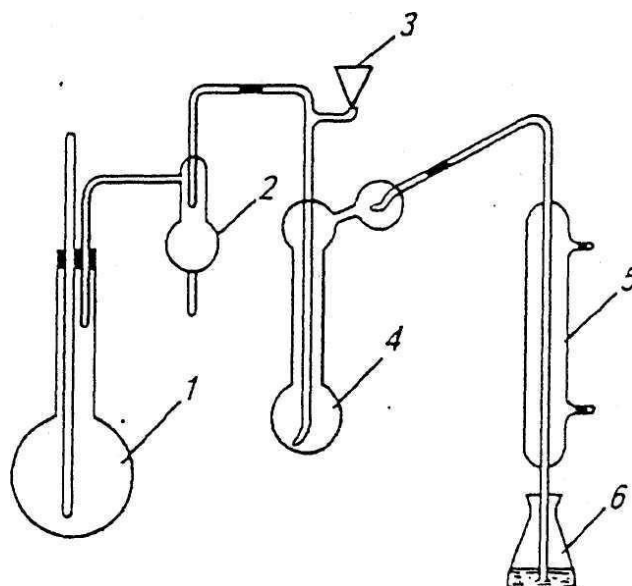
Согласно требованиям, ГОСТ 26713-85, навеску осадка сточных вод помещают в фарфоровую чашку и ставят в сушильный шкаф, который предварительно нагрели до температуры 100-115°C и высушивают в течении 5 ч. После чего навеску вынимают из сушильного шкафа и охлаждают в эксикаторе, затем взвешивают пока погрешность не будет не более 0,1 г.

Для определения органического вещества в осадке сточных вод использовали ГОСТ 27980-88.

«В коническую колбу вместимостью 250 мл поместили 25 мл анализируемого раствора, добавили 20-25 мл дистиллированной воды и 3-4 капли раствора фенилантраниловой кислоты и титровали раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую. Одновременно проводили контрольный опыт через все стадии анализа в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но вместо навески анализируемого удобрения в колбу помещали 0,2 г песка. Далее по формуле, исходя из показателя расхода соли Мора при

титровании, определяли долю органического вещества в осадке сточных вод» [7].

Массовую долю общего азота определяли по методу Кьельдаля в соответствии с п.1 ГОСТ 26715-85. Схема аппарата Парнаса-Вагнера для отгонки аммиака методом Кьельдаля представлена на рисунке 1.



1 – парообразователь; 2 – сливная воронка; 3 – воронка для ввода минерализата; 4 – колба для отгонки аммиака; 5 – холодильник Либиха; 6 – колба-приемник

Рисунок 1 - Схема аппарата Парнаса-Вагнера для отгонки аммиака методом Кьельдаля

«В реакционную колбу установки для отгонки аммиака представленную на рисунке 1, поместили 50 мл анализируемого раствора, полученного по п. 1.4.3. ГОСТ 26715-85. В приемник поместили 40 мл раствора борной кислоты массовой долей 4% и прибавили 5 капель смешанного индикатора. Приемник подставили под холодильник так, чтобы барботер был полностью погружен в раствор борной кислоты» [8].

«В реакционную колбу через воронку прибора осторожно добавляли 25—30 мл раствора гидрата окиси натрия массовой долей 40%. Воронку ополаскивали дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы объем жидкости в реакционной колбе составил 100-150 мл, затем закрыли кран воронки и начали нагрев реакционной колбы, доводя раствор до кипения.

Нагрев регулировали так, чтобы кипение было спокойным. Отгонку вели до тех пор, пока не перегналось $\frac{2}{3}$ объема жидкости. Полноту отгонки контролировали пробой конденсата с реактивом Нesslerа. При отсутствии аммиака не должно было появиться желтой окраски реактива Нesslerа» [8].

«После окончания отгонки содержимое приемника титровали раствором серной кислоты молярной концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$ до перехода зеленой окраски в малиновую. Одновременно проводили контрольный опыт через все стадии анализа в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого осадка для внесения поправки в результат анализа, с целью учета содержания примесей аммония в реактивах. Далее по формуле производился расчет доли общего азота в имеющемся осадке сточных вод» [8].

Установка для отгонки аммиака собранная в лабораторных условиях представлена на рисунке 2.



Рисунок 2- Установка для отгонки аммиака собранная в лабораторных

Массовую долю общего фосфора определяли в соответствии с ГОСТ 26717-85.

В конические колбы вместимостью 100 мл и поместили по 2 мл анализируемого раствора и растворов сравнения, добавляли по 50 мл реактива Б, перемешивали и оставили растворы на 30 мин при комнатной температуре

для полного развития окраски. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре при длине волны 710 нм, используя кюветы толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого осадка для внесения поправки в результат анализа, с целью учета содержания примесей фосфора в реактивах.

Оставшиеся показатели были взяты из отчетов инженеров лаборатории НИЛ-13 и лаборатории «Экологический контроль объектов окружающей среды» Научно-исследовательского центра «Физико-химических и экологических исследований» Тольяттинского государственного университета.

2.4 Результаты анализа образцов активного ила

Результаты анализа агрохимических и токсикологических показателей осадка сточных вод приведены в таблицах 4 – 7.

Таблица 4 – Агрохимические показатели осадка сточных вод с иловой карты №1

Показатель	Значение (сухое/влажное вещество), масс.%
рН	7,7
Влажность, %	54,0
Органическое вещество	<u>15,00</u> 17,14
Общий фосфор, в пересчете на P ₂ O ₅	<u>0,56</u> <u>0,42</u>
Общий азот	<u>4,96</u> <u>4,70</u>
Общий калий, в пересчете на K ₂ O	<u>0,32</u> <u>0,30</u>

Таблица 5– Токсикологические показатели осадка сточных вод с иловой карты №1

Показатель	Значение, мг/кг сухого вещества (не более)
Pb, мг/кг сухого вещества	<u>44,9</u> <u>40,4</u>
Cd, мг/кг сухого вещества	<u>1,6</u> <u>1,5</u>
Zn, мг/кг сухого вещества	<u>386,9</u> <u>384,2</u>
Cu, мг/кг сухого вещества	<u>45,0</u> <u>40,6</u>
Ni, мг/кг сухого вещества	<u>13,8</u> <u>12,4</u>
Cr, мг/кг сухого вещества	<u>184,6</u> <u>166,1</u>

Таблица 6 – Агрохимические показатели осадка сточных вод с иловой карты №2

Показатель	Значение (сухое/влажное вещество), масс. %
pH	7,8
Влажность, %	67,4
Органическое вещество	<u>18,5</u> <u>12,9</u>
Общий фосфор, в пересчете на P ₂ O ₅	<u>0,46</u> <u>0,27</u>
Общий азот	<u>4,93</u> <u>1,61</u>
Общий калий, в пересчете на K ₂ O	<u>0,18</u> <u>0,05</u>

Таблица 7 – Токсикологические показатели осадка сточных вод с иловой карты №2

Показатель	Значение, мг/кг сухого вещества (не более)
Pb, мг/кг сухого вещества	<u>63,2</u> 18,9
Cd, мг/кг сухого вещества	<u>3,7</u> 1,1
Zn, мг/кг сухого вещества	<u>284,2</u> 85,3
Cu, мг/кг сухого вещества	<u>47,1</u> 14,3
Ni, мг/кг сухого вещества	<u>85,1</u> 25,5
Cr, мг/кг сухого вещества	<u>445,2</u> 133,6

Сравнение показателей образцов активного ила с нормативами представлены в таблице 8.

.

Таблица 8 - Сравнение показателей образцов осадка сточных вод с нормативами

Показатели		ГОСТ Р 54651-2011 (нормативные показатели)		Маркировка, дата отбора и прочая информация об образце		Соответствует/не соответствует нормативным показателям ГОСТ
		Норма для группы удобрений I	Норма для группы удобрений II	С иловой карты №1	С иловой карты №2	
pH		6,0-8,0		7,7	7,8	Соответствует I и II групп
Влажность, %		Не более 70		54,0	67,4	Соответствует I и II группе
Агрохимические показатели (сухое/влажное вещество), масс. %	Органическое вещество	Не менее 30		<u>15,00</u> 17,14	<u>18,5</u> 12,9	Не соответствует I и II группе
	Общий фосфор, в пересчете на P ₂ O ₅	Не менее 0,7		<u>0,56</u> 0,42	<u>0,46</u> 0,27	Не соответствует I и II группе
	Общий азот	Не менее 0,6		<u>4,96</u> 4,70	<u>4,93</u> 1,61	Соответствует I и II группе
	Общий калий, в пересчете на K ₂ O	Не менее 0,1		<u>0,32</u> 0,30	<u>0,18</u> 0,05	Соответствует I и II группе
Примеси токсичных элементов, мг/кг сухого вещества	Pb, не более	130,0	250,0	<u>44,9</u> 40,4	<u>63,2</u> 18,9	Соответствует I и II группе
	Cd, не более	2,0	15,0	<u>1,6</u> 1,5	<u>3,7</u> 1,1	Соответствует II группе удобрений
	Zn, не более	220,0	1750,0	<u>386,9</u> 384,2	<u>284,2</u> 85,3	Соответствует II группе удобрений
	Cu, не более	132,0	750,0	<u>45,0</u> 40,6	<u>47,1</u> 14,3	Соответствует I и II группе
	Ni, не более	80,0	200,0	<u>13,8</u> 12,4	<u>85,1</u> 25,5	Соответствует II группе удобрений
	Cr, не более	90,0	500,0	<u>184,6</u> 166,1	<u>445,2</u> 133,6	Соответствует II группе удобрений

«Приведем интерпретацию сравнительного анализа: осадок сточных вод с образца с иловой карты №1, несмотря на то, что он удовлетворяет требованиям II группы для удобрений по большинству показателей, не может быть использован в качестве удобрения органического в виду неудовлетворительно малого содержания органического вещества. Осадок образца с иловой карты №2 аналогично удовлетворяет требованиям II группы по большинству показателей, но не может быть использован в качестве удобрения органического ввиду неудовлетворительно малого содержания органического вещества и общего фосфора. Стоит отметить, что содержание общего фосфора, в частности органического фосфора, в значительной степени коррелирует с содержанием органического вещества. Проводился качественный анализ в части содержания тяжелых металлов в образцах, результаты показали соответствие только одной из группы удобрения в соответствие с ГОСТ и так же нестабильное их содержание, особенно по цинку и хрому. Из-за нестабильности агрохимических показателей и токсикологических показателей использование осадка сточных вод как органоминерального удобрения без предварительной подготовки не представляется возможным» [16].

Выводы ко второй главе.

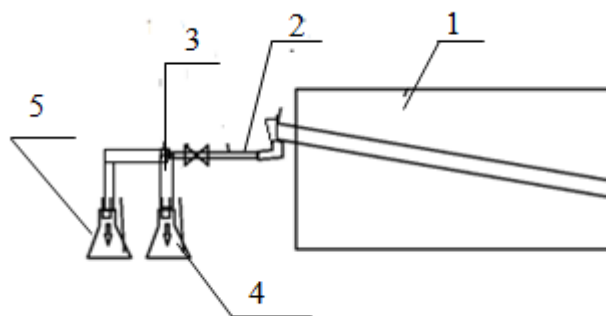
Осадок сточных вод с иловых карт №1 и №2 промышленных предприятий удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков» и может быть использован в качестве компонента органоминерального удобрения. Имеются не стабильные значения по таким показателям как (органическое вещество: требуемое-не менее 20, фактическое 15,0 и 18,5, общий фосфор: требуемое: не менее 0,7, фактическое: 0,56 и 0,46). Далее в работе будет подобран оптимальный компонентный состав органоминерального удобрения для выравнивания данных показателей.

Глава 3 Моделирование процесса пиролиза осадков сточных вод

3.1 Описание физической модели пиролиза отхода осадка сточных вод в лабораторных условиях

«Пиролиз осадков сточных вод – это процесс деструктивного расщепления осадка под действием высоких температур $200 - 800^{\circ}\text{C}$. В промышленных условиях пиролиз осуществляют при температурах $400-700^{\circ}\text{C}$ и при давлениях, близких к атмосферному, а именно: на входе приблизительно $0,3\text{ МПа}$, на выходе $0,1\text{ МПа}$ 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)» [14].

Схема лабораторной установки пиролиза представлена на рисунке 3.



1 – печь; 2 – холодильник; 3 – приемник; 4- выход газообразных углеводородов; 5 – выход жидких углеводородов и воды

Рисунок 3- Схема лабораторной установки пиролиза

В основном процесс пиролиза включает следующие блоки: сырье загружают в емкость и помещают в печь, где оно нагревается до нужной температуры, которая сохраняется до окончания эксперимента. Далее

наблюдается обильное выделение газовой составляющей, отводящей через шланг в приемную колбу с дистиллированной водой. Через холодильник проходит жидкая фракция, которая конденсируется, охлаждается и через приемник сливается. Приемная емкость, куда направляется жидкая фракция, охлаждается за счет использования снега и соли ($T = 20-30^{\circ}\text{C}$). После завершения пиролитического разложения конечные продукты остывают.

3.2 Оптимальный режим пиролиза для извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод

Чтобы подобрать оптимальный температурный режим процесса пиролиза для обработки осадка сточных вод с целью извлечения тяжелых металлов или снижения их активных форм и повышения эффективности использования данного удобрения, проведен патентный поиск способов переработки осадков сточных вод, представленный в таблице 9.

Таблица 9 – Патентный поиск способов переработки осадков сточных вод, используемый для производства удобрений на основе пиролиза

Патент	Основные характеристики	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
Патент № RU 2 445 297 C1 «Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод после процесса пиролиза». [33].	Заявитель предлагает: «Использование для извлечения тяжелых металлов из осадка сточных вод метод реагентного выщелачивания в кислой среде» [33].	Органоминеральное удобрение	– уменьшение объема осадка сточных вод; – обезвреживание ила.	– высокая цена оборудования; – трудоемкость.
«Патент № RU 2 704 292 C1 «Минеральное удобрение»» [34].	«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»[34].	Минеральное удобрение	– снижение отчуждаемых территорий за счет накопления осадка сточных вод; – абсолютное обеззараживание ила; – осушка в пиролизной установке без прямого контакта отхода с пламенем ;	– энергозатратная установка сжигания ила.

Продолжение таблицы 9

Патент	Основные характеристики	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
Патент № RU 2 445 297 С1 «Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод». [35].	«Использование при утилизации осадков сточных вод. Способ включает реагентно-микробиологического выщелачивания тяжелых металлов из осадка сточных вод для его дальнейшего использования в удобрение» [35].	Органическое удобрение	– «уменьшение объема осадка сточных вод» [35]; – «снижение концентрации тяжелых металлов в осадке сточных вод» [35].	– высокая цена оборудования.
Патент № RU 2 463 281 С1 «Способ получения удобрений из ила» [36].	«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» [36].	Органическое удобрение	– «уменьшение объема осадка сточных вод» [36]; – «обеззараживание ила паром» [36].	– большие затраты электроэнергии; – трудоемкость.

Продолжение таблицы 9

Патент	Основные характеристики	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
«Статья научного электронного журнала «Принципы экологии» Издатель ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» Российская Федерация, г.Петрозаводск, пр.Ленина,33» [38].	«Влияние биоуглей из илов сточных вод на рост растений, почвенные микроорганизмы и содержание азота» [38].	Органоминеральное удобрение	– «уменьшение времени всхожести растений» [38]; – «повышение качества произрастающих культур» [38].	– большие затраты электроэнергии.
«Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Ларина Ольга Михайловна» [17].	«Экспериментальные исследования особенностей пиролизической переработки органических отходов жизнедеятельности в синтез-газ» [17].	Органоминеральное удобрение	– «уменьшение осадка сточных вод» [17]; – «использование технологии пиролиза для снижения активности тяжелых металлов» [17].	– большие затраты электроэнергии; – трудоемкость.

«Существуют разные методы переработки осадков сточных вод: сжигания до золы, компостирование и др. Сжигание до минеральных веществ вносит свой вклад в увеличение содержания парниковых газов в атмосфере и загрязнение воздушного бассейна. Поэтому все более перспективной считается переработка органических отходов в биоуголь путем пиролиза с последующим внесением биоугля в почву [22]. При пиролизе илов сточных вод происходит их термическая стерилизация. Полученный таким образом биоуголь обеззаражен и не содержит патогенных микроорганизмов. Биоуголь разлагается очень медленно, не вызывая существенной эмиссии CO_2 в атмосферу. По данным многих исследователей, внесение биоугля в почву способствует уменьшению эмиссии из почвы и другого парникового газа – закиси. Но не все так однозначно. Если биоуголь из остатков древесины в некоторых странах уже разрешается применять даже в органическом земледелии, то биоуголь из илов сточных вод не считается настолько безопасным» [22].

«Высокая концентрация тяжелых металлов является существенным препятствием, ограничивающим применение биоугля из илов сточных вод в сельском хозяйстве, хотя многие исследования показывают «капсуляцию» и уменьшение растворимости и доступности тяжелых металлов растениям при определенных режимах термической обработки» [22].

«Используя эколого-биологические показатели, основанные на реакции живых организмов (растений и почвенных микроорганизмов) на условия окружающей среды, можно дать интегральную оценку положительного или отрицательного влияния биоугля на свойства почв. Из-за непостоянства состава самих биоуглей, зависящих от исходного сырья и режима термической обработки, разнообразия почв и отличий в потребностях сельскохозяйственных культур, результаты множества проведенных исследований весьма противоречивы» [22].

По данным ученых Томского научно-исследовательского института [37], полученный посредством пиролиза биоуголь благоприятно сказывается

на качестве произрастающих культур, а именно способствует увеличению урожайности чеснока. Наиболее благоприятное воздействие оказывает на произрастающие культуры биоуголь (температура получения 400-500°C) Соотношение биоуголь: почва было достаточно высоким – 1: 5. «При этом чеснок, посаженный в почву с добавлением этого вида биоугля, содержал самый низкий уровень тяжелых металлов по сравнению с вариантами опыта, в которых использовался биоуголь, полученный при температуре 400, 500 и 550 °C» [37].

По данным ученых Кубанского научно-исследовательского института [18], которые занимались исследованиями оптимальной концентрацией биоугля при внесении в почву для улучшения свойств произрастающих культур. «При дозе биоугля 20т/га произошло уменьшение биомассы растений кукурузы на 50 % независимо от температуры получения биоугля. Авторы не выявили конкретную причину снижения биомассы, но предположили, что это может быть связано с выщелачиванием тяжелых металлов и органических соединений, а также с выделением токсичных летучих соединений из биоугля» [18].

При использовании биоугля после процесса среднетемпературного пиролиза согласно исследованиям, ученых [18], было доказано, что данная добавка положительно сказывается на росте растений и увеличение биомассы пекинской капусты на сильно загрязненных почвах тяжелыми металлами.

«Целью данного исследования является оценка воздействия биоуглей из илов сточных вод, полученных при температуре 300°C и 500°C, в сравнении, в разных концентрациях при внесении их в почву на рост растений, микробиологические и физико-химические показатели серых лесных почв» [18].

«Объектом исследования являлся биоуголь, полученный на установки быстрого пиролиза» [18].

«В результате экспериментальных исследований было выявлено. Растения овса оказались менее чувствительны к внесению биоугля из осадков

сточных вод в почву. Стимулирующий эффект на высоту и биомассу растений, наблюдавшийся на 14-й день эксперимента, стал незначимым к 42-у дню. Внесение биоугля в концентрации 2 % и 5 % не привело к значимым различиям в массе и высоте растений овса, и только 10 % биоугля 300°C вызвало значительное снижение этих параметров. Ученые [44] также отметили снижение развития растений кукурузы при слишком больших концентрациях биоугля из осадков сточных вод. Что в свою очередь указывает на высокое содержание в биоугле из осадков сточных вод веществ, угнетающих развитие растений» [44].

«Горчица белая оказалась более чувствительной к добавлению биоугля. Стимуляция биомассы и высоты растений наблюдалась в вариантах с добавлением 2 % биоугля 300°C и 2–5 % биоугля 600°C. Увеличение концентрации биоугля 500°C до 10 % привело к угнетению роста горчицы. Положительный эффект биоугля 500°C наблюдался при более низких концентрациях в сравнении с биоугля 600°C, что может свидетельствовать о более высокой токсичности биоугля, полученного при 500 °C» [44].

«Статистически значимое увеличение содержания валового азота в почве наблюдается только при внесении биоугля из илов сточных вод. Вероятно, это связано с тем, что биоуголь из илов сточных вод содержит больше азота, чем почва» [46].

«Численность различных трофических групп микроорганизмов в большинстве случаев повышалась с увеличением концентрации биоуглей. Это согласуется с ранее полученными данными. Считается, что внесение в почву биоугля способствует развитию микроорганизмов благодаря дополнительным питательным веществам, оптимизации реакции среды и пористой структуре» [45].

«Взаимосвязь между количеством микроорганизмов, способных потреблять минеральный и органический азот, и концентрациями биоугля из осадков сточных вод была прямой и довольно высокой. Наибольшая

численность этих двух групп микроорганизмов наблюдалась при добавлении биоугля 500°C под растения белой горчицы» [13].

«Причина заключается в дозировке добавления биоугля при разных температурах (600°C и 500°C) и органического вещества, пригодного для использования педотрофными микроорганизмами. В биоугле 500°C такого вещества находится больше. Однако при высоких концентрациях биоуголь 500°C сильнее начинают проявляться другие характеристики, такие как высокое содержание доступных токсичных веществ» [12].

Вывод: при внесении в почву более низких концентраций биоугля 500°C способствует увеличению высоты и биомассы растений в сравнении с биоуглем 600°C, то есть тем выше температура пиролиза, тем меньшей токсичностью обладают его продукты на выходе. Еще одним немало важным фактором является сдвиг баланса микробиологической активности в сторону минерализации азота при добавлении биоугля из осадка сточных вод в почву.

Таким образом, результаты приведенных исследований доказывают, что при добавлении биоугля (не более чем 5%) после среднетемпературного пиролиза стимулирует рост растений, увеличивает скорость всхожести и повышает биомассу культур. Эффект от добавления биоугля намного больше для горчицы белой, чем для овса. Так же и дополнительный эффект – способность биоугля усиливать микробиологическую активность.

3.3 Изменение свойств осадка сточных вод после процесса пиролиза

Осадок сточных вод после процесса пиролиза может являться ценным компонентом органоминерального удобрения, за счет своей способностей к снижению подвижных форм тяжелых металлов и выщелачивания. Так же внесение биоугля в почву как составного компонента органоминерального удобрения способствует улучшению физических свойств почвы, таких как: ее структуры, скорости инфильтрации и удерживание воды или дыхание почвы.

Биоуголь в составе органоминерального удобрения уменьшает потери питательных веществ, при выщелачивании за счет сорбционных способностей удержания воды и помогает более продуктивному использованию ресурсов. Внесение удобрения вместе с биоуглем способствует снижению вымывания питательных веществ из почвы, особенно в дождливые сезоны, когда наблюдаются высокие потоки воды.

Осадки сточных вод после очистных сооружений промышленных предприятий характеризуются высоким содержанием металлов и значительным количеством патогенных организмов, которые могут представлять собой источник загрязнения почвы. Как следствие, внесение в почву осадка сточных вод может привести к накоплению тяжелых металлов в тканях растений [47].

Несмотря на то, что после процесса пиролиза концентрация тяжелых металлов в составе биоугля так же увеличивается, за счет снижения активных форм тяжелых металлов, они не наносят вред росту и качеству произрастающих культур при внесении его в составе органоминерального удобрения.

3.4 Биоуголь как основной компонент органоминерального удобрения из осадка сточных вод

В статье [14] ученые провели сравнительный анализ между осадком сточных вод после процесса пиролиза и исходного осадка сточных вод на предмет, повышения или снижения уровня доступности тяжелых металлов в почвах. Для представленного эксперимента использовались почвы сельскохозяйственных и промышленных территорий.

При внесении биоугля в сельскохозяйственные земли происходит снижения pH почвы на 0,2-0,5 единицы, а при внесении биоугля в земли промышленных территорий pH увеличивается, за счет изначально высоких показателей pH данного вида почвы.

Почвы сельскохозяйственных земель обладают небольшой влагоудерживающей способностью, что влечет за собой быстрый уход воды на глубину. Использование биоугля способствует обеспечению среды меньшим дренажом и, следовательно, имеет потенциал для лучшего роста растений.

Водорастворимые неорганические загрязнители могут представлять собой проблему токсичности для окружающей среды, когда они доступны для растений так как нет никаких препятствий их перемещению через почву и потенциальному переносу в грунтовые воды. Исследования, проведенные в статье [14] показывают, что содержание металлов в образце биоугля было значительно выше, чем содержание металла в осадке сточных вод из-за концентрации золы во время пиролиза. Тем не менее, доступные для растений металлы и подвижные формы Cu, Ni, Zn и Pb уменьшились после процесса пиролиза; также уменьшился риск выщелачивания Cu, Ni, Zn и Cd в образце биоугля.

Таким образом, даже несмотря на то, что количество металлов, добавляемых биоуглем, превышает общее количество металлов, добавляемых осадком сточных вод, металлы, удерживаются биоуглем сильнее.

Большое значение в процессе выщелачивания играют следующие факторы: концентрация металлов и органических веществ в почвах и от типа осадка сточных вод, добавляемого в почву. Основные почвы с высоким содержанием глины показали самую высокую способность удерживать металл, в то время как кислые почвы с низким содержанием глины показали самую низкую. Таким образом, pH почвы и содержание глины могут влиять на выщелачивание металлов в почве.

3.5 Экспериментальные исследования полученного посредством пиролиза биоугля

3.5.1 Пиролиз осадка сточных вод

В рамках данного исследования был проведен пиролиз двух образцов

осадка сточных вод промышленных предприятий с иловой карты №1 и иловой карты №2.

Пиролиз осадка сточных вод проводился при следующих условиях:

- для лабораторных исследований использовался обезвоженный осадок с иловых карт промышленных предприятий.
- пиролиз осадка сточных вод проводился при температуре 500°C и 600°C.
- длительность эксперимента составляла 5-6 часов (в зависимости от выхода газообразного продукта пиролиза).
- на выходе масса получившегося продукта составляла 10-15 г.
- давление на входе было примерно 0,3МПа, а на выходе 0,1 МПа.
-

Физическая модель установки пиролиза, на которой проводились экспериментальные исследования представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Физическая модель установки пиролиза в лабораторных условиях
Исходные данные для процесса пиролиза представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Исходные данные процесса пиролиза

№ опыта	Температура, °C	Время ,ч	Навеска,г	Иловая карта
---------	-----------------	----------	-----------	--------------

1	600	4	21,5	№1
2	500	4	20,5	№1
3	600	4	19,69	№2
4	500	4	21,32	№2

В результате пиролиза осадка сточных вод с иловой карты №2 происходило активное выделение углекислого газа, о котором свидетельствует активное выделение газа светлого цвета

В результате процесса пиролиза осадка сточных вод с иловой карты №1 происходило активное выделение бурого газа, что свидетельствует о высоком содержании нитрат ионов в имеющихся образцах осадка сточных вод.

Результаты процесса высокотемпературного и низкотемпературного пиролиза приведены в таблицах 11-12.

Таблица 11 - Результаты пиролиза с иловой карты №1

Температура, °С	Количество образовавшихся компонентов		
	Жидкая фракция, г	Твердый остаток, г	Газ, г
600	0,20	14,44	5,2
500	4,5	9	2,77

Таблица 12 - Результаты пиролиза с иловой карты №2

Температура, °С	Количество образовавшихся компонентов		
	Жидкая фракция, г	Твердый остаток, г	Газ, г
600	1,6	16,35	4,0
500	4,6	7,4	1,25

Исходя из результатов эксперимента, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что: при увеличении температуры пиролиза увеличивается выход газа и твёрдого остатка, а жидкого уменьшается, так как протекают вторичные реакции, которые приводят к образованию газообразных продуктов.

3.5.2 Анализ ключевых показателей качества осадка сточных вод после процесса пиролиза

После пиролиза осадка сточных вод был проведен качественный анализ

на агрохимические показатели осадков сточных вод согласно требованиям, ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков», представленных ранее в таблице 2.

3.5.3 Результаты экспериментальных исследований

Полученный посредством пиролиза биоуголь дополнительно исследовали в лаборатории на соответствие требованиям ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков», для дальнейшего использования в качестве компонента органоминерального удобрения. Результаты исследования приведены в таблице 13.

Таблица 13- Результаты лабораторных исследований биоугля после пиролиза с иловой карты №1

Показатель	Пиролиз 500°C	Пиролиз 600°C	Без пиролиза (сырой ил)	Норма согласно ГОСТ Р 54651- 2011		Вывод
				Норма для группы удобрений I	Норма для группы удобрений II	
Массовая доля органического вещества на сухой продукт, %, не менее	0,013	0,012	15,0	30		Не соответствует по I и II группе
Реакция среды (pH)	9,0	7,0	7,7	6,0-8,0		Соответствует только при 600°C
Общий азот	1,85	2,04	4,96	Не менее 0,6		Соответствует I и II группе
Калий общий, в пересчете на K ₂ O	0,20	0,18	0,32	Не менее 0,1		Соответствует I и II группе
Фосфор общий, в пересчете на P ₂ O ₅	0,06	0,04	0,56	Не менее 0,7		Не соответствует I и II группе

Данные лабораторных исследований биоугля с иловой карты №2 сведены в таблицу 14.

Таблица 14- Результаты лабораторных исследований биоугля после пиролиза с иловой карты №2

Показатель	Пиролиз 500°	Пиролиз 600°С	Без пиролиза (сырой ил)	Норма согласно ГОСТ Р 54651- 2011		Вывод
				Норма для группы удобрений I	Норма для группы удобрений II	
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	0,020	0,009	18,5	30		Не соответствует по I и II группе
Реакция среды (рН)	6,5	7,4	7,8	6,0-8,0		Соответствует только при 600°С
Общий азот	2,07	3,12	6,2	Не менее 0,6		Соответствует по I и II группе
Общий калий, в пересчете на K ₂ O	0,2	0,2	0,4	Не менее 0,1		Соответствует по I и II группе
Общий фосфор, в пересчете на P ₂ O ₅	0,036	0,05	0,56	Не менее 0,7		Не соответствует по I и II группе

Выводы: после пиролиза осадка сточных вод с температурой 600°С, рН стала нейтральной, что означает о пригодности в использовании данного осадка в дальнейшем на почках сельскохозяйственного назначения, после пиролиза осадка сточных вод при температуре 500°С с иловых карт №1, рН стала щелочной, с иловых карт №2, рН стала кислой, что означает возможность использование данного осадка на закисленных или щелочных почвах.

Результаты таблицы показывают, что содержание тяжелых металлов в биоугле выше, чем содержание тяжелых металлов в исходных образцах активного ила, из-за концентрации золы во время пиролиза. Тем не менее, доступные для растений металлы и подвижные формы Cu, Ni, Zn и Pb уменьшились после процесса пиролиза; также уменьшился риск выщелачивания Cu, Ni, Zn и Cd в образце биоугля.

В результате лабораторных исследований было доказано, что имеющиеся образцы биоугля с иловых карт химических предприятиям соответствуют требования ГОСТ Р 54651- 2011 для дальнейшего использования в качестве органоминерального удобрения, но имеют ряд отклонений по таким показателям как: органическое вещество и общий фосфор, которые в дальнейшем будут стабилизированы, при подборе оптимальной рецептуры.

«Полученный посредством пиролиза биоуголь является достаточно устойчивым материалом и может консервировать, и удерживать в себе питательные вещества длительное время, по сравнению с не отработанным осадком сточных вод. Благодаря своей мелкопористой структуре биоуголь способствует улучшению качества почвы: повышает доступность питательных веществ, влагоемкость, катионнообменную способность и плодородность почвы, связывает углерод. Биоуголь является естественной средой обитания почвенных микроорганизмов» [9].

3.5.4 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод (образца №1)

Материальный баланс выхода твердого продукта образца №1 при температуре пиролиза 600°C и 500°C рассчитывался 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.

Результаты расчета сведены в таблицы 15-16.

Таблица 15 – Сводные данные материального баланса при температуре 600°C образца №1

Показатель	Приход		Расход	
	загружено		получено	
	г	%	г	%
масса (сырья)	20,50	100	-	-
масса(твердого остатка)	-	-	9,00	43,9
масса (жидкого продукта пиролиза)	-	-	4,50	22,0
масса (газообразного продукта пиролиза)	-	-	2,77	13,5
потери	-	-	4,23	20,6
Σ сумма	20,50	100	20,50	100

Выход твердого продукта при температуре пиролиза 600°C рассчитывался по формуле 1:

$$B(\text{тв. прод. } 600^\circ\text{C}) = \frac{9,00}{20,50} \cdot 100\% = 43,90\%$$

При температуре 600°C, выход твердого продукта составил 43,90%.

Таблица 16 – Сводные данные материального баланса при температуре 500°C образца №1

Показатель	Приход		Расход	
	загружено		получено	
	г	%	г	%
масса (сырья)	21,50	100	-	-
масса(твердого остатка)	-	-	14,44	67,2
масса (жидкого продукта пиролиза)	-	-	0,20	0,9
масса (газообразного продукта пиролиза)	-	-	5,20	24,2
потери	-	-	1,66	7,7
Σ сумма	21,50	100	21,50	100

Выход твердого продукта при температуре пиролиза 500°C рассчитывался по формуле 1:

$$B (\text{тв. прод. } 500^\circ\text{C}) = \frac{14,44}{21,50} \cdot 100\% = 67,16\%$$

При температуре 500°C, выход твердого продукта составил 61,16%.

3.5.5 Материальный баланс процесса пиролиза осадков сточных вод (образца №2)

Материальный баланс выхода твердого продукта образца №2 при температуре пиролиза 600°C и 500°C рассчитывался по формуле 1.

Результаты расчета сведены в таблицы 17-18.

Таблица 17 – Сводные данные материального баланса при температуре 600°C образца №2

Показатель	Приход		Расход	
	загружено		получено	
	г	%	г	%
масса (сырья)	21,32	100	-	-
масса(твердого остатка)	-	-	12,40	58,2
масса (жидкого продукта пиролиза)	-	-	4,60	21,6
масса (газообразного продукта пиролиза)	-	-	1,25	5,9
потери	-	-	3,07	14,4
Σ сумма	21,32	100	21,32	100

Выход твердого продукта при температуре пиролиза 600°C рассчитывался по формуле 1:

$$B (\text{тв. прод. } 600^\circ\text{C}) = \frac{12,40}{21,32} \cdot 100\% = 58,16 \%$$

При температуре 600°C, выход твердого продукта составил 58,16%.

Таблица 18 – Сводные данные материального баланса при температуре 500°C образца №2

Показатель	Приход		Расход	
	загружено		получено	
	г	%	г	%
масса (сырья)	19,69	100	-	-
масса(твердого остатка)	-	-	14,35	72,9
масса (жидкого продукта пиролиза)	-	-	1,60	8,1
масса (газообразного продукта пиролиза)	-	-	3,20	16,3
потери	-	-	0,54	2,7
Σ сумма	19,69	100	19,69	100

Выход твердого продукта при температуре пиролиза 500°C рассчитывался по формуле 1:

$$B (\text{тв. прод. } 500^\circ\text{C}) = \frac{14,34}{19,69} \cdot 100\% = 72,82\%$$

При температуре 500°C, выход твердого продукта составил 72,82%.

3.5.6. Отгонка водяным паром твердого продукта пиролиза

В рамках данного исследования была проведена отгонка водяным паром твердого продукта пиролиза с иловых карт №1 и №2, в качестве образца сравнения так же использовались древесные опилки.

Исследования проводили на установке, представленной на рисунке 5.

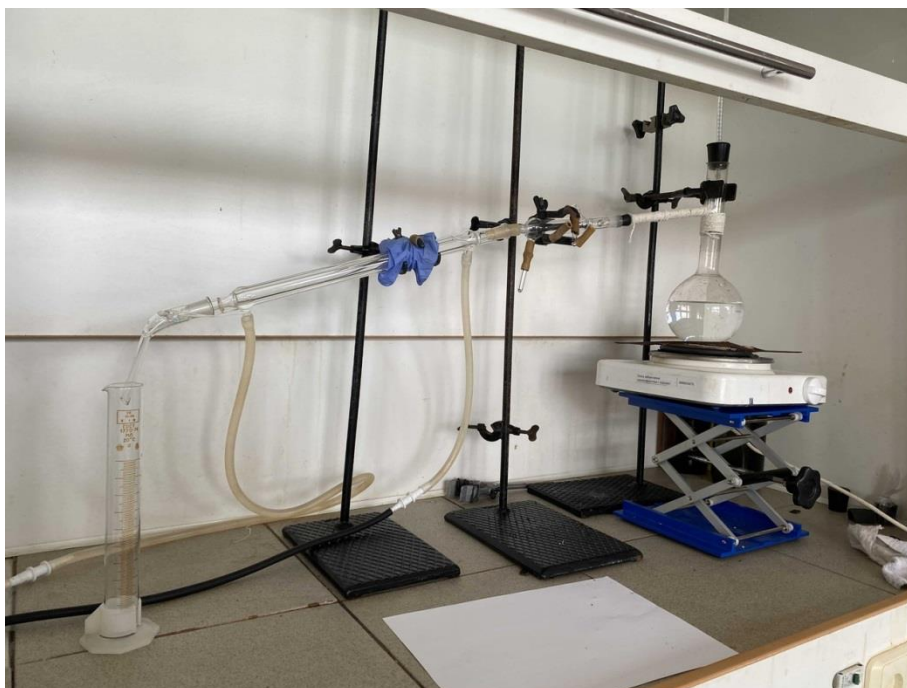


Рисунок 5– Физическая модель установки отгонки водяным паром

Сначала в колбу Вюрца наливают воды (не более 50%), посредством нагрева образуется водяной пар, температура водяного пара не должно превышать 100°C.

Образующийся водяной пар направляется в теплообменник, где находится исследуемый твердый продукт, в нашем случае биоуголь. Через него проходит водяной пар и направляется холодильник, где происходит его конденсация и далее вымывающиеся продукты пиролиза сливаются в цилиндр.

Данный эксперимент был необходим для наглядного наблюдения за тем, как водяной пар вымывает остаточные продукты пиролиза, которые оседают и забивают поры твердого осадка, об этом мы можем судить по окраске выходящей жидкости, представленной на рисунке 6.



Рисунок 6- Продукты после отгонки водяным паром

Отгонка водяным паром твердого осадка сточных вод - это физический процесс, в результате которого происходит вымывание остаточных (жидких) продуктов пиролиза из твердого остатка. Индикатором для завершения данного процесса служит нейтральная среда образующейся жидкости и ее прозрачность.

Далее после отгонки водяным паром с получившимися продуктами проводили дополнительные лабораторные исследования на определение кислотного числа.

Результаты эксперимента сведены в таблицу 19.

Таблица 19- Результаты определения кислотного числа

Загрузка (№ опыта)	Время, мин	V выд. H ₂ O	T, кипения, °C	M, навески, г	V NaOH, мл	Расчет кислотного числа	Примечания
Иловая карта №1							
1	30	78	100	4,93	0,1	0,0724	Бледно-коричневый цвет жидкости, обильное стекание, рН- кислая
2	60	83	103	4,93	0,1	0,0723	Ярко-желтый цвет жидкости, обильное стекание, рН-слабо-кислая
3	90	85,2	100	4,95	0,1	0,0723	Желтый цвет жидкости, стекать стала медленнее, рН-нейтральный
4	120	70,1	100	4,95	0,1	0,0722	Бледно - желтый цвет жидкости, стекать стала медленнее, рН-нейтральный
Иловая карта №2							
1	30	72	100	4,84	0,5	0,1200	Темно-коричневый цвет жидкости, обильное стекание, рН- кислая
2	60	72	101	4,84	0,5	0,1102	Коричневый цвет жидкости, обильное стекание, рН-кислая
3	90	74	101	4,84	0,6	0,1007	Бледно-коричневый цвет жидкости, обильное стекание, рН- кислая
4	120	68	100	4,82	0,8	0,0998	Желтый цвет жидкости, стекать стала медленнее, рН-слабо-кислая

Построим график зависимости кислотного числа от времени на рисунках 7-8.



Рисунок 7 – График зависимости кислотного числа от времени (с иловой карты №1)

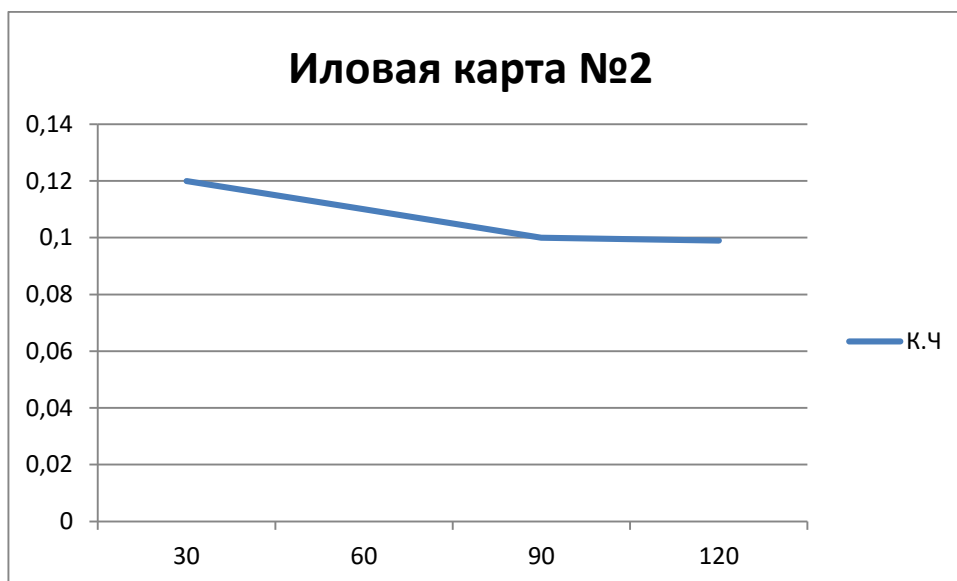


Рисунок 8 – График зависимости кислотного числа от времени (с иловой карты №2)

Вывод: по графику видно, что в течение проведения эксперимента кислотное число снижается, посредством вымывания продуктов пиролиза из биоугля. Осадок сточных вод с иловых карт №2 имеет кислотную среду и

кислотное число выше, чем с иловой карты №1, где осадок сточных вод сохраняет нейтральный pH и является более пригодным для использования в качестве добавки к органоминеральному удобрению.

После пиролиза двух образцов осадка сточных вод с иловых карт №1 и №2 было определено содержание в жидкой фракции углеводородов, согласно ГОСТ 270-55 «Метод определения йодных чисел и содержание непредельных углеводородов» и проанализированы потери сырья при проведении двух процессов, пиролиза и отгонки водяным паром. Результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты экспериментальных данных

Наименование образцов	Процесс пиролиза		Йодное число г/100 г	Потери веса, г.	
	Т, °С	Время, ч		После пиролиза	После отгонки
Ил с иловой карты №1	500	4	28,16	6,8	6,3
	600	4	8,615	7,9	7,74
Ил с иловой карты №2	500	4	20	4,17	3,54
	600	4	10,2	5,81	5,58

Вывод: два разных химических предприятия, отличаются друг от друга абсолютно разными химическими процессами своего производства, образуются разные отходы, и продукты это приводит к тому, что формируется ил разной структуры за счёт биоорганических соединений, данный процесс можно наглядно наблюдать на пиролизе. Что приемлемо для одного химического предприятия, не приемлемо для другого, нужно корректировать либо температуру, либо время самого пиролиза.

В результате пиролиза термически неустойчивые соединения начинают разрываться на более мелкие, в конце концов, все это можно довести до чистого угля и метана, но на это необходимо большое количество времени.

В результате экспериментальных данных в исследовании наблюдается, что осадок сточных вод с иловой карты №1 и №2 при температуре 500°С

прошел не до конца, а «застрял» на первичном этапе процесса пиролиза, поэтому после отгонки водяным паром получилась очень мутная жидкость с большой концентрацией углеводородов, так же сопровождалась большими потерями сырья. Образец активного ила с иловой карты №1 и №2, при температуре 600°C протекает более полно, концентрация углеводородов в сливаемой жидкости уменьшается и снижаются потери сырья при проведении данных процессов, что свидетельствует о том, что процесс пиролиза удался. В связи с этим можно сделать вывод, что для каждого образца активного ила с разных химических предприятий необходим свой индивидуальный подход, чтобы подобрать нужную температуру и время проведения процесса пиролиза для его эффективности.

Выводы по третьей главе:

- на основании патентного поиска было выявлено, что наиболее эффективным методом обеззараживания и снижения активности тяжелых металлов в осадке сточных вод после очистных сооружений, является пиролиз при температуре (400-600°C), именно при данной температуре происходит снижение токсичных свойств осадка сточных вод (чем больше температура пиролиза, тем меньше токсичность получившегося биоугля).
- биоуголь после процесса пиролиза осадка сточных вод является ценным компонентом органоминерального удобрения за счет снижения активных форм тяжелых металлов;
- после обработки осадка сточных вод пиролизом, при внесении его в почву, никакого вреда не наносится растениям за счет способности биоугля препятствовать выщелачиванию тяжелых металлов.

Глава 4 Разработка рецептуры органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

Исходя из экспериментальных данных исследований, представленных в предыдущих главах, была подобрана рецептура органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод.

Предложенная рецептура органоминерального удобрения состоит из осадка сточных вод, фосфогипса, за счет, добавление которого стабилизируются показатели общего фосфора и древесных опилок, добавление которых способствует повышению органического вещества в предлагаемой рецептуре.

«В фосфогипсе содержание P_2O_5 на 22-24% больше, тем самым агрохимические показатели активного ила стабилизируются и будут полностью соответствовать ГОСТ Р 54651-2011» [16].

Опилки способствуют увеличению времени действия гранулированного органоминерального удобрения. Они регулируют скорость испарения влаги, предотвращают смыв и эрозию удобрений, оптимизируется температурный режим в корневой зоне и скорость биохимических процессов преобразования компонентов удобрений. Также опилки благодаря слабокислой реакции среды ускоряют переход фосфатов, содержащихся в удобрении, в гидрофосфатную форму.

Фосфатные удобрения, к которым относится фосфогипс, характеризуются низкой растворимостью в воде при нормальных условиях. Усвоение растениями происходит постепенно через дигидрофосфатную форму $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. В конечном итоге, при внесении в почву гранулированного удобрения, в ходе физико-химических процессов фосфаты перейдут в гидратную форму и в дальнейшем усвоятся растениями.

«Для получения 1 кг удобрения, необходимо смешать 45% древесных опилок, 34% осадка сточных вод и 21% минерального удобрения. Полученное

по данной рецептуре удобрение можно вносить в почвы в количестве 0,2 кг/м²» [16].

4.1 Оценка качества агрохимических показателей различных образцов почв

4.1.1 Отбор проб

Отбор проб производился на территории сельскохозяйственной местности, городских и промышленных территорий согласно требованиям, ГОСТ Р 58595-2019 Национальный стандарт Российской Федерации «Почвы. Отбор проб».

4.1.2 Анализ ключевых показателей качества отработанных образцов почв

В рамках магистерской диссертации были проведены исследования агрохимических показателей сельскохозяйственных, городских и промышленных почв согласно ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения.

Оценка потенциального плодородия почв представлена в таблице 21.

Градация кислотности (щёлочности) почв по величине pH водной вытяжки представлена в таблице 22.

Таблица 21- Оценка потенциального плодородия почв

Наименование показателя	Уровень содержания, мг на 100 г почвы		
	высокий	средний	низкий
Общий фосфор	25,0-15,0	10,0-5,0	5,0-2,5
Общий калий	30,0-20,0	15,0-10,0	10,0-5,0
Общий азот	10,0-7,0	5,0-4,0	4,0-3,0
Органическое вещество	10,0-6,0	6,0-4,0	4,0-2,0

Таблица 22- Градация кислотности (щёлочности) почв по величине рН водной вытяжки

Характеристика почвы	рН _{Н2О}
Сильнокислые	3,0–4,5
Кислые	4,5–5,5
Слабокислые	5,5–6,5
Нейтральные	6,5–7,0
Слабощелочные	7,0–7,5
Щелочные	7,5–8,0
Сильнощелочные	>8,5

В подпункте 4.1.3 приведены результаты лабораторных исследований.

4.1.3 Результаты анализа образцов почв

Результаты анализа агрохимических показателей почвы сельскохозяйственного назначения представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Агрохимические показатели почвы сельскохозяйственного назначения

Показатель	Значение
рН	6,5
Влажность	65
Общий фосфор	16,5
Общий калий	25,8
Общий азот	9,3
Органическое вещество	12,0

Результаты анализа агрохимических показателей почвы городского назначения в таблице 24.

Таблица 24– Агрохимические показатели почвы городского назначения

Показатель	Значение
рН	7,5
Влажность	40
Общий фосфор	6,0
Общий калий	6,4
Общий азот	4,0
Органическое вещество	5,2

Результаты анализа агрохимических показателей почвы промышленного назначения представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Агрохимические показатели почвы промышленного назначения

Показатель	Значение
рН	5,5
Влажность	55
Общий фосфор	1,5
Общий калий	5,5
Общий азот	2,0
Органическое вещество	3

Сравнение показателей образцов почв с нормативами представлена в таблице 26.

Таблица 26 - Сравнение показателей образцов почв с нормативами

Показатели	«Экологический мониторинг почв»			Назначение почв		
				Сельскохозяйственные	Городские	Промышленные
Влажность, %				65	40	55
	Кислые	Нейтральные	Щелочные			
рН	4,5–5,5	6,5–7,0	7,5–8,0	6,8	7,5	5,5
	высокий	средний	низкий			
Общий фосфор,	25,0-15,0	10,0-5,0	5,0-2,5	16,5	6,0	1,5
Общий калий,	30,0-20,0	15,0-10,0	10,0-5,0	25,8	6,4	5,5
Общего азота	10,0-7,0	5,0-4,0	4,0-3,0	9,3	4,0	2,0
Органическое вещество	10,0-6,0	6,0-4,0	4,0-2,0	12,0	5,2	3

Вывод: в результате проведенных лабораторных исследований имеющихся образцов почв было выявлено, что образцы почвы с сельскохозяйственных участков имеют наилучшие агрохимические показатели, образцы почв с городских и промышленных районов имеют ряд отклонений по следующим показателям: общий фосфор и органическое вещество. Для почв разного назначения необходим индивидуальный подход при разработке рецептуры органоминерального удобрения.

4.2 Эксперимент по росту растений

Одним из наиболее эффективных методов оценки качества вносимого удобрения в почву, является оценка его влияния на рост произрастающих культур.

В рамках дополнительных лабораторных исследований был выполнен эксперимент подбора оптимального компонентного состава органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод с использованием дополнительной обработки методом пиролиза и без него для почв различного назначения. Эксперимент проводился на тест-объектах, таких как кресс-салат и горчица, для оценки их качества и роста после внесения удобрения и без него.

Для эксперимента использовалась почва с сельскохозяйственных, промышленных и городских территорий, два образца осадка сточных вод. Подбор рецептуры осуществлялся при помощи следующих соотношений компонентов представленные на рисунке 9-14.

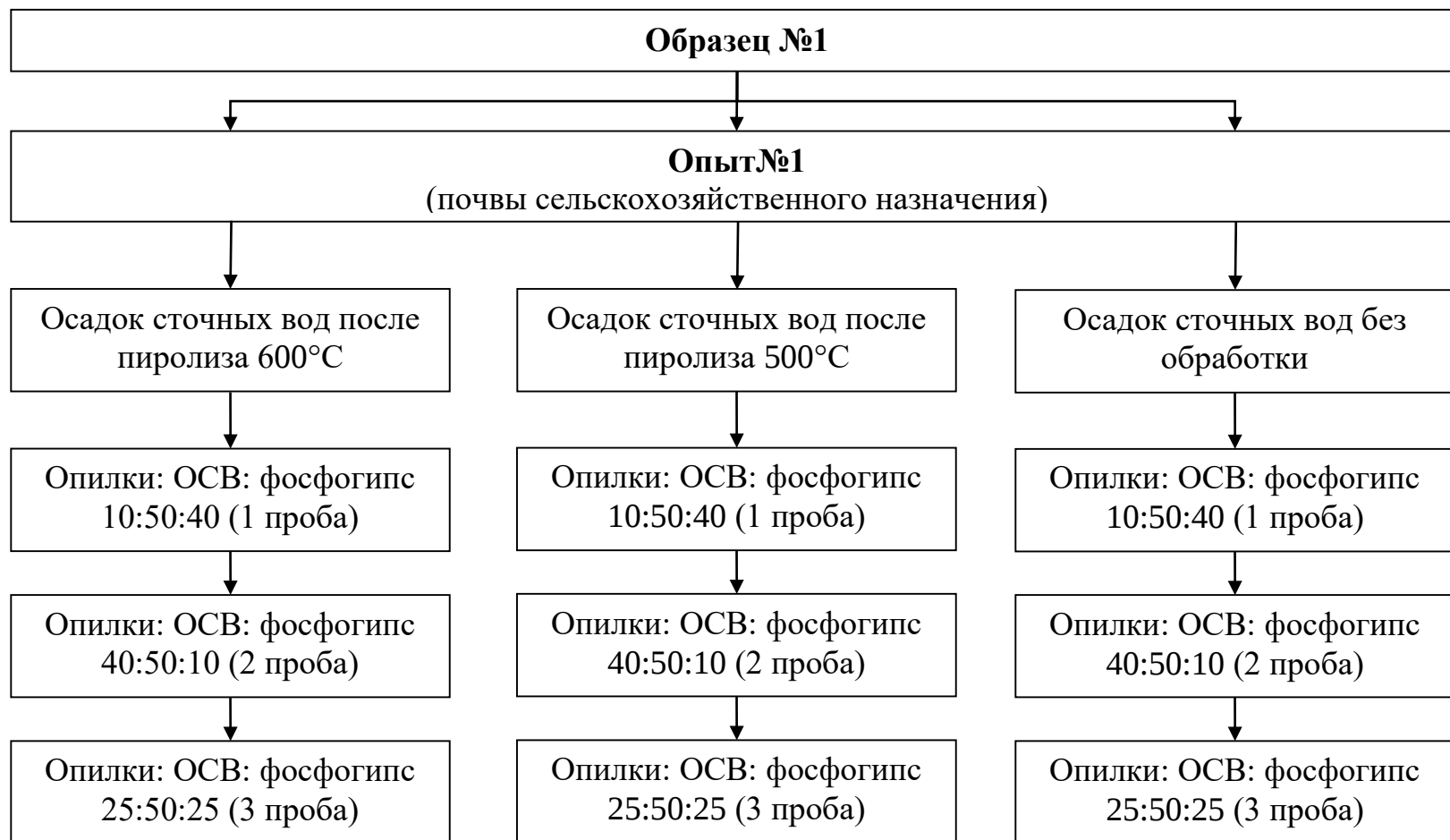


Рисунок 9- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

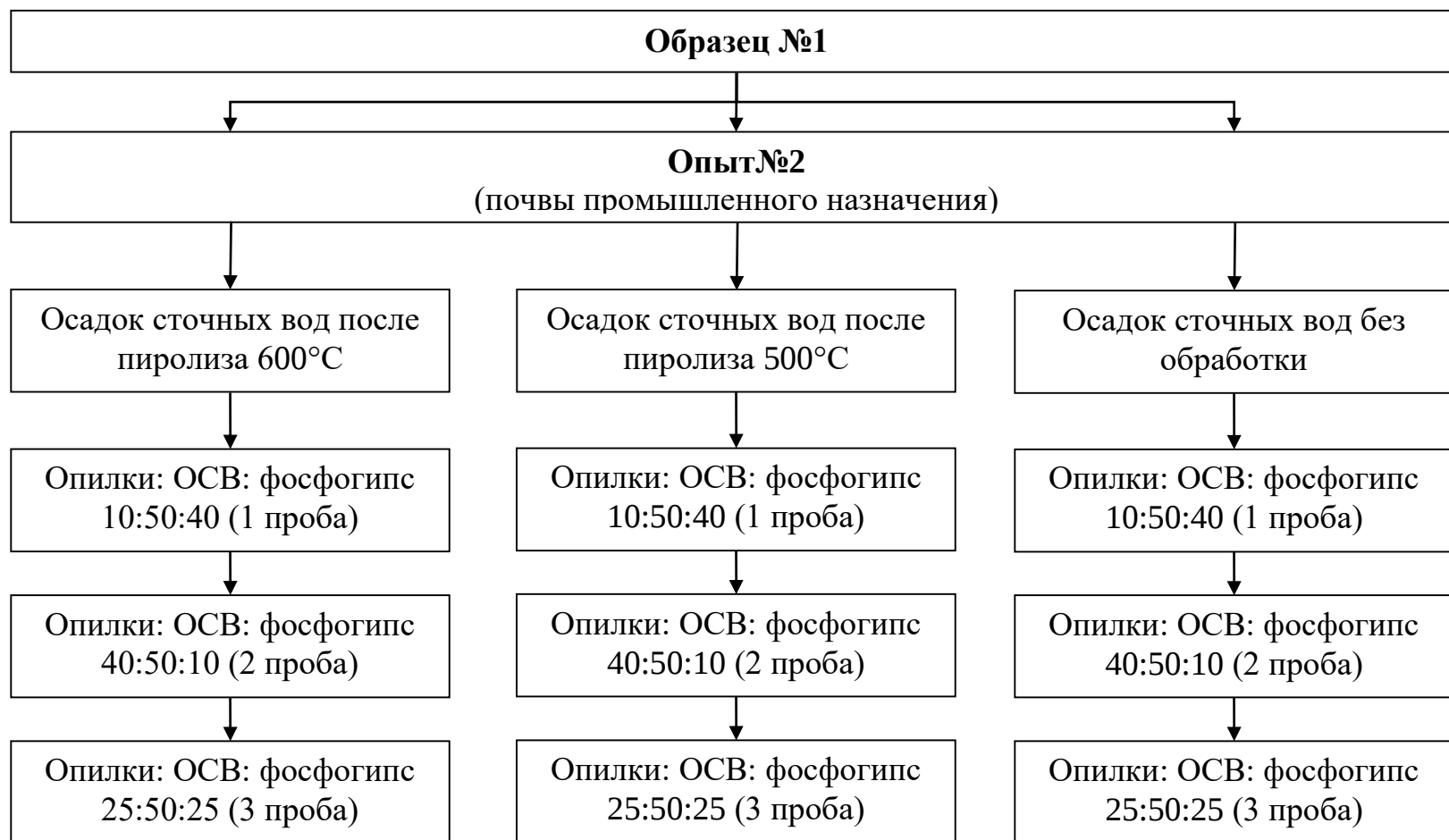


Рисунок 10- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

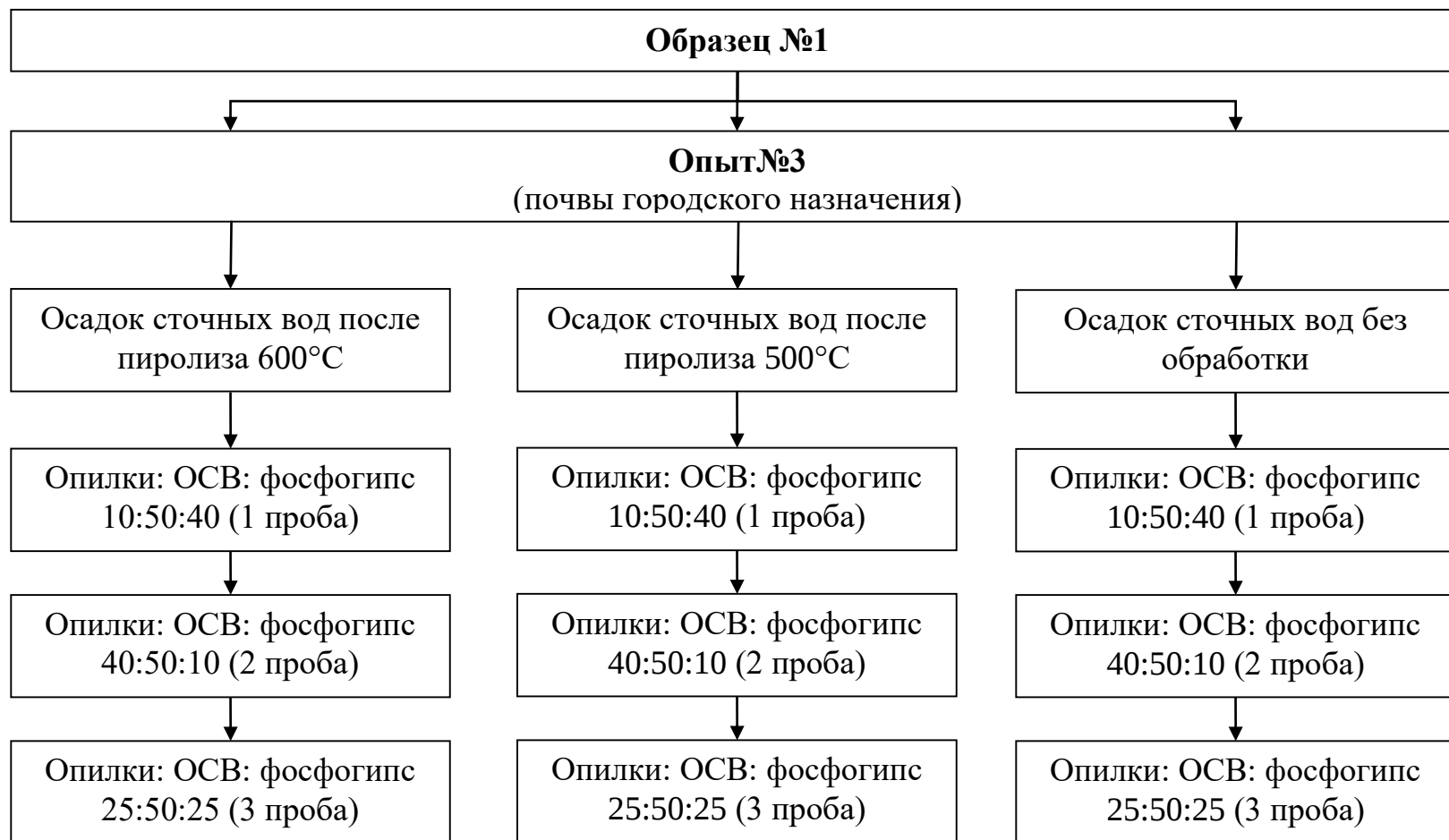


Рисунок 11- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

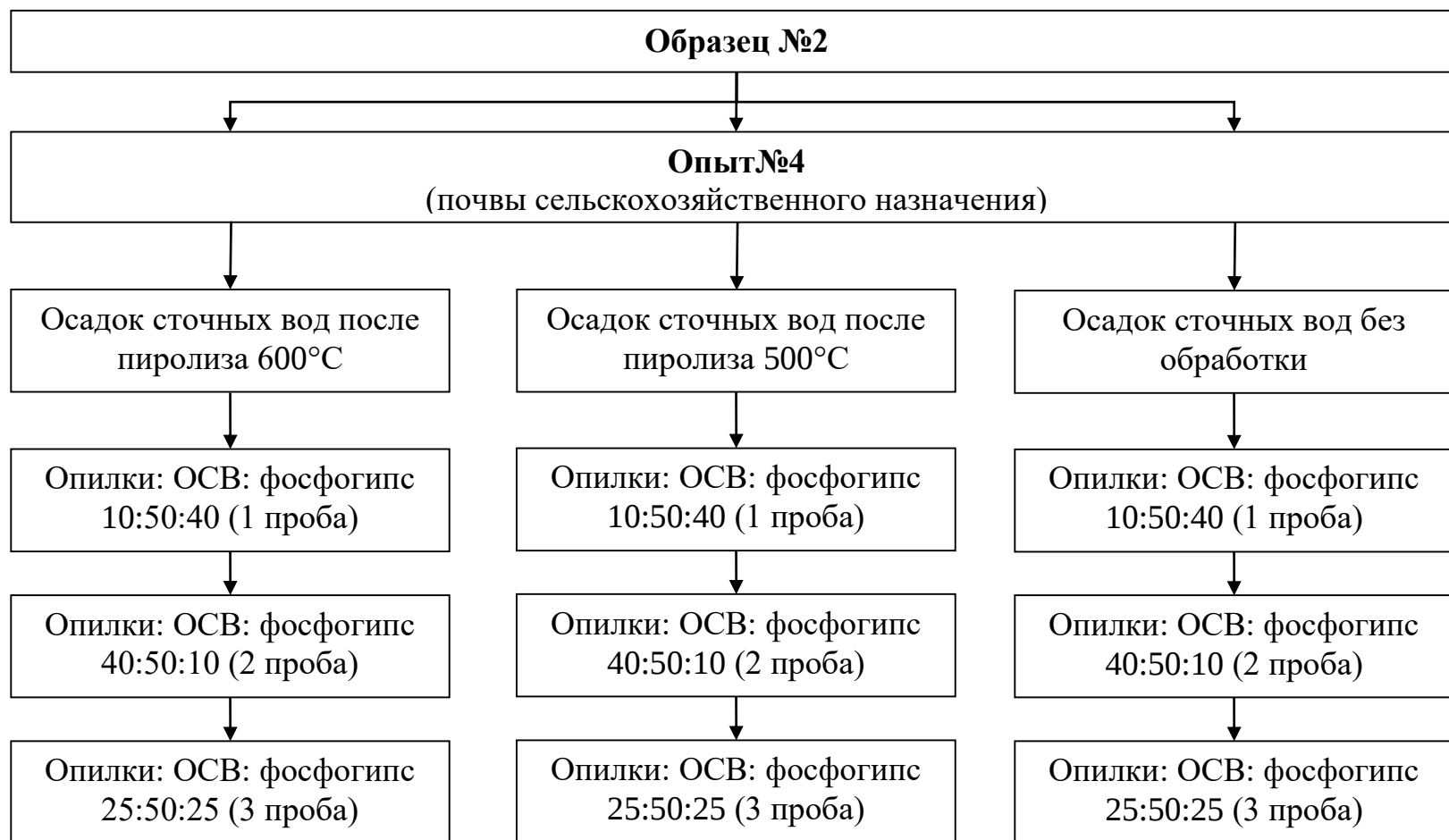


Рисунок 12- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

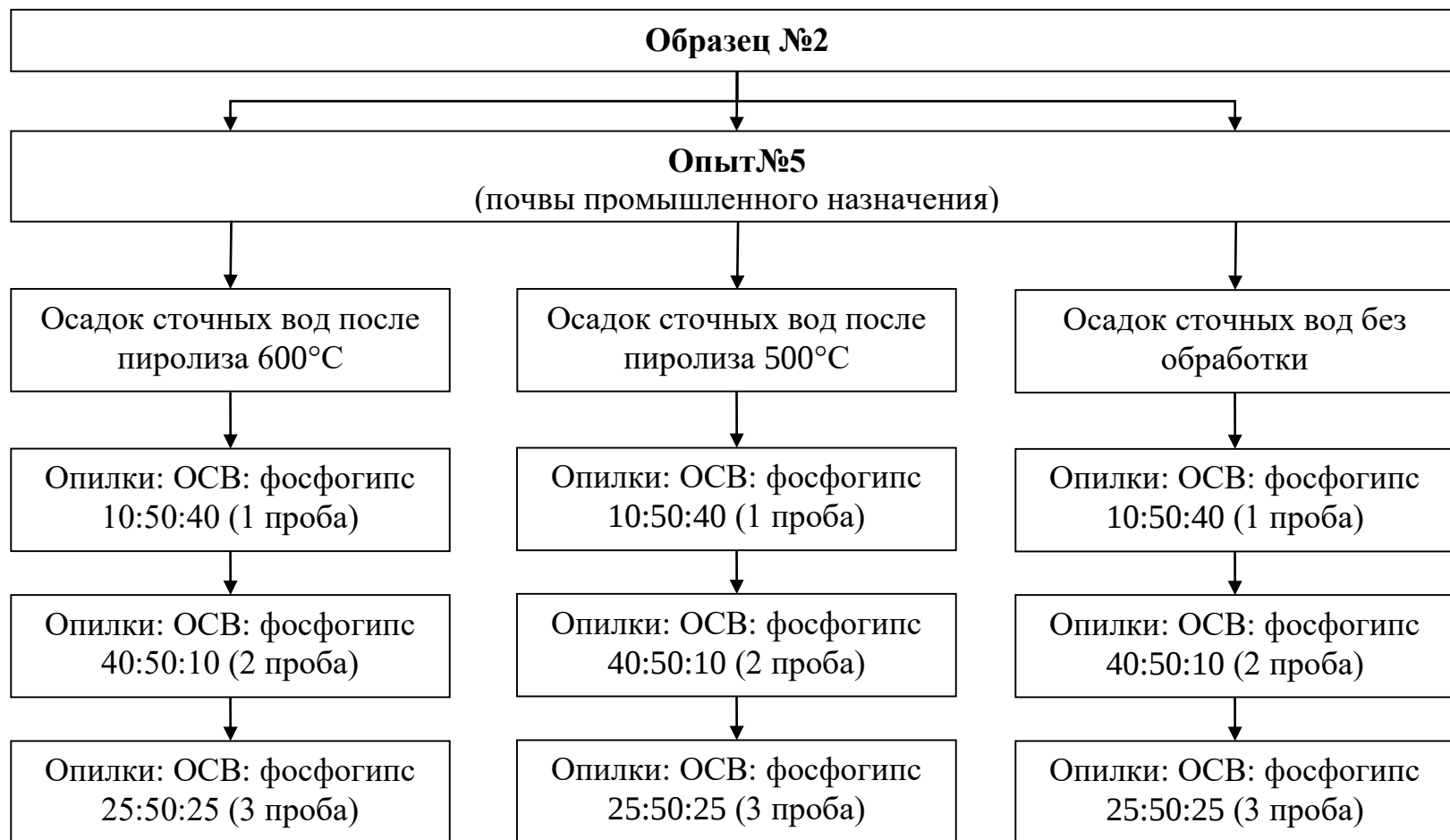


Рисунок 13- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

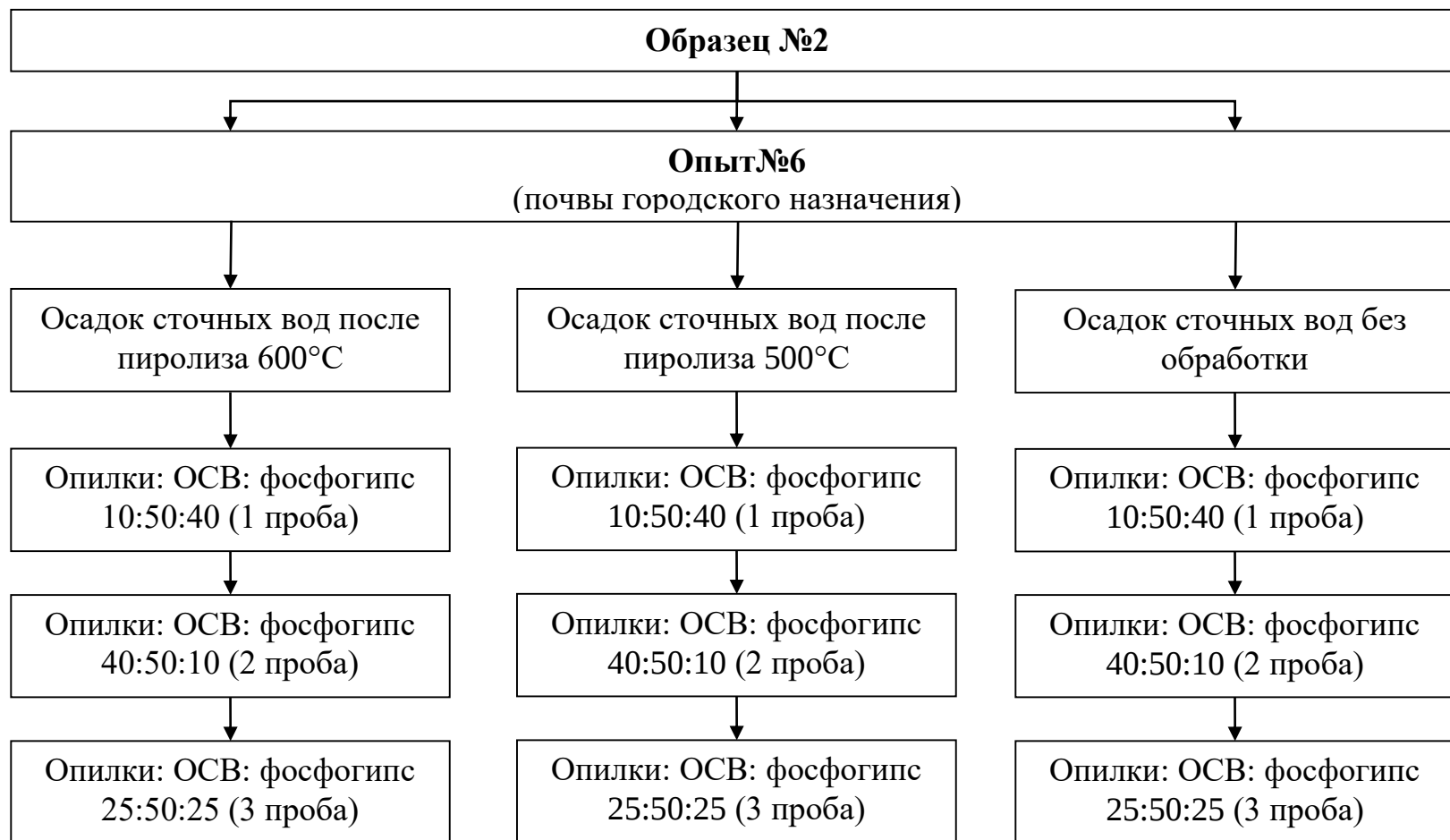


Рисунок 14- Компонентный состав предлагаемого органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

Эффективность лабораторных исследований заключается в выращивании двух тест объектов в средах с разным соотношением компонентного состава удобрения и контролем, куда удобрение не добавлялось.

Опыт №1

Исходные данные:

Образец №1 осадка сточных вод с иловых карт №1.

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: осадок сточных вод после пиролиза 500°C ,600°C и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы с разным компонентным составом.

Почва: сельскохозяйственного назначения.

Результаты указаны в таблицах 27 и 28.

Таблица 27– Горчица салатная «Новый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	95%	80%	80%	60%	60%	60%	75%	70%	70%	70%
11.10.2022 Контроль высоты	4 см	2,5 см	2,5 см	0,5 см	0,5 см	0,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см
13.11.2022 Контроль высоты	5,5 см	3,5 см	3,5 см	1,0 см	1,0 см	0,5 см	2,5 см	1,0 см	1,0 см	2,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	3,0 см	2,0 см	2,0 см	0,5 см	0,5 см	0,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см

Таблица 28 – Кресс – Салат «Летний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	95%	90%	80%	60%	75%	65%	75%	70%	70%	70%
11.10.2022 Контроль высоты	3,5 см	2 см	2 см	1 см	1 см	1 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см
13.11.2022 Контроль высоты	5 см	3 см	2,5 см	5 см	5 см	5 см	2,5 см	1,0 см	1,0 см	2,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	1,5 см	2,5 см	0,5 см	2 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см

Вывод: результат эксперимента показал, что тест-объекты на почвах сельскохозяйственного назначения без внесения удобрения растут ниже в среднем в 2,5 раза. При внесении удобрения после пиролиза 500°С не наносит положительный эффект на рост растений, в отличие от удобрения с осадком сточных вод после пиролиза 600°С.

Опыт №2

Исходные данные:

Образец №1 осадок сточных вод с иловых карты №1.

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: ОСВ после пиролиза 500°С, 600°С и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы с разным компонентным составом.

Почва: промышленного назначения.

Результаты указаны в таблицах 29 и 30.

Таблица 29– Горчица салатная «Новый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	60%	60%	60%	80%	80%	95%	70%	70%	70%	50%
11.10.2022 Контроль высоты	0,5 см	0,5 см	0,5 см	2,5 см	2,5 см	4,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	1,0 см	1,0 см	0,5 см	3,5 см	3,5 см	5,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	0,5 см	0,5 см	0,5 см	2,0 см	2,0 см	4,4 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	0,5 см

Таблица 30 – Кресс – Салат «Летний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	60%	75%	65%	75%	80%	95%	75%	70%	70%	50%
11.10.2022 Контроль высоты	1,0 см	1,0 см	1,0 см	2,0 см	2,0 см	3,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	2,0 см	2,0 см	1,5 см	3,5 см	3,0 см	5,5 см	2,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	2,5 см	2,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	2,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см

Вывод: результат эксперимента показал, что всхожесть тест объектов на почвах промышленного назначения увеличивается при внесении удобрения из осадка сточных вод после пиролиза 500°C, но диаметр розетки произрастающих культур больше в 0,5 раз при внесении удобрения на основе осадка сточных вод 600°C и без пиролиза, 80% проб с использованием осадка сточных вод при 600°C погибли на седьмые сутки после всходов, это обуславливается сильной закисленностью почвы.

Опыт №3

Исходные данные:

Образец №1 осадка сточных вод с иловых карт №1.

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: ОСВ после пиролиза 500°C, 600°C и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы с разным компонентным составом.

Почва: городского назначения.

Результаты указаны в таблицах 31 и 32.

Таблица 31 – Горчица салатная «Новый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	80%	95%	80%	60%	60%	60%	80%	85%	80%	50%
11.10.2022 Контроль высоты	2,0 см	4,0 см	2,0 см	0,5 см	1,0 см	0,5 см	2,0 см	2,5 см	2,0 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	3,5 см	5,5 см	2,0 см	1,0 см	1,5 см	1,0 см	3,0 см	4,0 см	4,0 см	2,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	2,0 см	2,5 см	2,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	2,5 см	2,5 см	2,5см	1,0 см

Таблица 32 – Кресс – Салат «Летний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	90%	95%	90%	60%	60%	60%	95%	95%	95%	50%
11.10.2022 Контроль высоты	2 см	2,5 см	2 см	0,5 см	0,5 см	0,5 см	1,0 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	3,5 см	4 см	3,5 см	1 см	1 см	1 см	2,0 см	2,5 см	2,0 см	1,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	2 см	2,5 см	2 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	2,5 см	2,5 см	2,5см	0,5 см

Вывод: Результат эксперимента показал, что растения с внесением удобрения после пиролиза при 600°C растут выше в среднем в 2 раза, чем без внесения. Диаметр розетки произрастающих культур больше при внесении удобрения на основе осадка сточных вод после пиролиза 600°C, качество и всхожесть произрастающих культур после внесения удобрения на основе пиролиза при 500°C значительно хуже.

Результаты эксперимента образца №1: для почв сельскохозяйственного и городского назначения наиболее оптимальными являются рецептуры проб №1 и №2 (10 опилок: 50 осадка сточных вод: 40 фосфогипса или 40 опилок:50 осадка сточных вод: 10 фосфогипса) с использованием осадка сточных вод при 600°C, за счет того, что осадок сточных вод после данной температурой обработки имеет нейтральную среду, полностью обезвоживается и обеззараживается и идеально подходит для данного вида почв, которые так же имеют нейтральную среду, городские почвы обладают слабо-щелочной средой, которая стабилизируется благодаря внесению удобрения на основе осадка сточных вод после пиролиза 600°C.

Опыт №4

Исходные данные:

Образец №2 осадка сточных вод с иловых карт №2

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: ОСВ после пиролиза 500°C, 600°C и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы с разным компонентным составом.

Почва: сельскохозяйственного назначения

Результаты указаны в таблицах 33 и 34.

Таблица 33– Горчица салатная «Новый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	95%	80%	80%	70%	65%	65%	80%	80%	80%	70%
11.10.2022 Контроль высоты	4,5 см	3,0 см	3,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	2,5 см	2,5 см	5,0 см	2,5 см
13.11.2022 Контроль высоты	5,5 см	4,5 см	4,5 см	2,5 см	2,5 см	2,5 см	3,5см	3,5 см	1,5 см	3,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	3,8 см	2,0 см	2,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	0,5 см	1,0 см	0,5 см	1,5 см

Таблица 34 – Кресс – Салат «Летний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	95%	80%	80%	65%	65%	65%	70%	70%	70%	75%
11.10.2022 Контроль высоты	3,5 см	2,5 см	2,5 см	0,5 см	0,5 см	0,5 см	2,0 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см
13.11.2022 Контроль высоты	4,5 см	3,5 см	3,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	3,5см	2,0 см	2,0 см	2,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	2,8 см	2,5 см	2,5 см	0,5 см	0,5 см	0,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,25 см

Вывод: Эксперимент показал, что рост растений при внесении удобрения на основе осадка сточных вод после пиролиза 600°C увеличивается в 7 раз, нежели без удобрения, наиболее эффективный компонентный состав удобрения для данного вида почв (10 опилки: 50 осадок сточных вод : 40 фосфогипс).

Опыт №5

Исходные данные:

Образец №2 осадка сточных вод с иловых карт №2.

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: ОСВ после пиролиза 500°C. 600°C и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы компонентного состава.

Почва: промышленного назначения.

Результаты указаны в таблицах 35 и 36.

Таблица 35– Горчица салатная «Новый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 опроба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	80%	80%	95%	40%	40%	40%	60%	60%	60%	50%%
11.10.2022 Контроль высоты	2,0 см	2,0 см	3,0 см	0,25 см	0,25 см	0,25 см	0,25 см	0,25 см	0,20 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	2,5 см	2,5 см	4,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	1,5 см	1,5 см	1,5 см	0,5 см	0,5 см	1,0 см	0,5 см	0,25 см	1,0 см	1,0 см

Таблица 36 – Кресс – Салат «Летний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	80%	80%	100%	65%	60%	70%	60%	60%	65%	50%
11.10.2022 Контроль высоты	3,0 см	3,0 см	4,5 см	0,5 см	0,5 см	1,0 см	2,0 см	2,0 см	2,0 см	0,5 см
13.11.2022 Контроль высоты	4,0 см	4,0 см	5,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см	2,5 см	2,5см	2,5 см	1,0 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	1,0 см	1,0 см	2,0 см	0,5 см	0,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,5 см	0,5 см

Вывод: Результат эксперимента показал, что растения с внесением удобрения после пиролиза 600°C растут выше в среднем в 5 раз, чем без удобрения, а диаметр розетки произрастающих культур после внесения удобрения больше на 0,5 см.

Опыт №6

Исходные данные:

Образец №2 осадка сточных вод с иловых карт №2.

Объекты исследования: «Кресс – салат» и «Горчица салатная».

Состав удобрения: ОСВ после пиролиза 500°C, 600°C и без пиролиза, древесные опилки, фосфогипс.

Дозировка: 3 пробы разного компонентного состава.

Почва: городского назначения.

Результаты указаны в таблицах 37 и 38.

Таблица 37– Горчица салатная «Старый лекарь»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	65%	65%	50%	95%	95%	70%	85%	80%	80%	55%
11.10.2022 Контроль высоты	0,5 см	0,5 см	0,5 см	3,5 см	3,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	1,0 см
13.11.2022 Контроль высоты	1,0 см	1,0 см	1,0 см	5,5 см	5,5 см	3,0 см	2,0 см	2,0 см	2,0 см	1,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	0,25 см	0,25 см	0,25 см	2,5 см	2,5 см	1,5 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см	1,0 см

Таблица 38 – Кресс – Салат «Весенний»

	С удобрением									Без удобрения
	ОСВ после пиролиза 600 ⁰ С			ОСВ после пиролиза 500 ⁰ С			ОСВ без пиролиза			
	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба	1 проба
08.11.2022	перед посадкой землю полила водой с удобрением и без удобрения									
10.11.2022	семена взошли									
Всхожесть 11.10.2022	60%	60%	60%	100%	100%	90%	75%	75%	60%	55%
11.10.2022 Контроль высоты	0,5 см	0,5 см	0,5 см	5,5 см	5,5 см	3,5 см	1,5 см	1,5 см	0,5 см	1 см
13.11.2022 Контроль высоты	1 м см	1 см	1 см	6,0 см	6,0 см	4,5 см	2,5 см	2,5 см	1 см	1,5 см
20.11.2022 Изменение диаметра розетки	0,25 см	0,25 см	0,25 см	2,5 см	2,5 см	1,5 см	1,5 см	1,5 см	0,5 см	1 см

Вывод: Результат эксперимента показал, что растения с внесением удобрения после пиролиза 500°C растут выше в среднем в 6 раз, чем без внесения удобрения, более того на восьмые сутки после посева образцы с внесением удобрения без пиролиза погибли.

Результаты эксперимента образца №2: осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 600°C с двух иловых карт за счет своей нейтральной среды подходит для почв сельскохозяйственного назначения. Осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 500°C с иловых карт №1 подходит для почв промышленного назначения, с иловых карты №2 подходит для почв сельскохозяйственного и городского назначения. Осадок сточных вод, не обработанный методом пиролиза, так же можно использовать в качестве компонента органоминерального удобрения, но только для почв сельскохозяйственного назначения.

Выводы по четвертой главе:

– после лабораторных исследований агрохимических показателей почв различного назначения, было выявлено, что почвы с территории промышленных предприятий обладают низкими показателями органического вещества и микроэлементов, таких как общий фосфор, калий и азот в сравнении с почвами с территории сельскохозяйственных и городских территорий, данные показатели у этих видов почв варьируются в пределах нормы;

– после проведения лабораторных исследований на всхожесть и рост тест объектов при использовании осадка сточных вод после процесса пиролиза при разных температурах, было выявлено, что осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 600°C с двух иловых карт за счет своей нейтральной среды подходит для почв сельскохозяйственного назначения. Осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 500°C с иловых карт №1 подходит для почв промышленного назначения, с иловых карты №2 подходит для почв сельскохозяйственного и городского назначения. Осадок сточных вод, не обработанный методом пиролиза, так же

можно использовать в качестве компонента органоминерального удобрения, но только для почв сельскохозяйственного назначения;

— произведена оптимизация компонентного состава органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод в зависимости от назначения почвы, на которой будет использоваться данное удобрение. Для почв промышленного назначения предлагается использовать следующий компонентный состав: опилки 25%: ОСВ 50%: фосфогипс 25%. Для почв сельскохозяйственного и городского назначения предлагается использовать следующий компонентный состав: опилки 10%: ОСВ 50%: фосфогипс 40%; опилки 40%: ОСВ 50%: фосфогипс 10%. Осадок сточных вод без дополнительной обработки пиролизом так же можно использовать как компонент органоминерального удобрения со следующим компонентным составом: опилки 10%: ОСВ 40%: фосфогипс 40%.

Глава 5 Техническое решение по использованию осадков сточных вод.

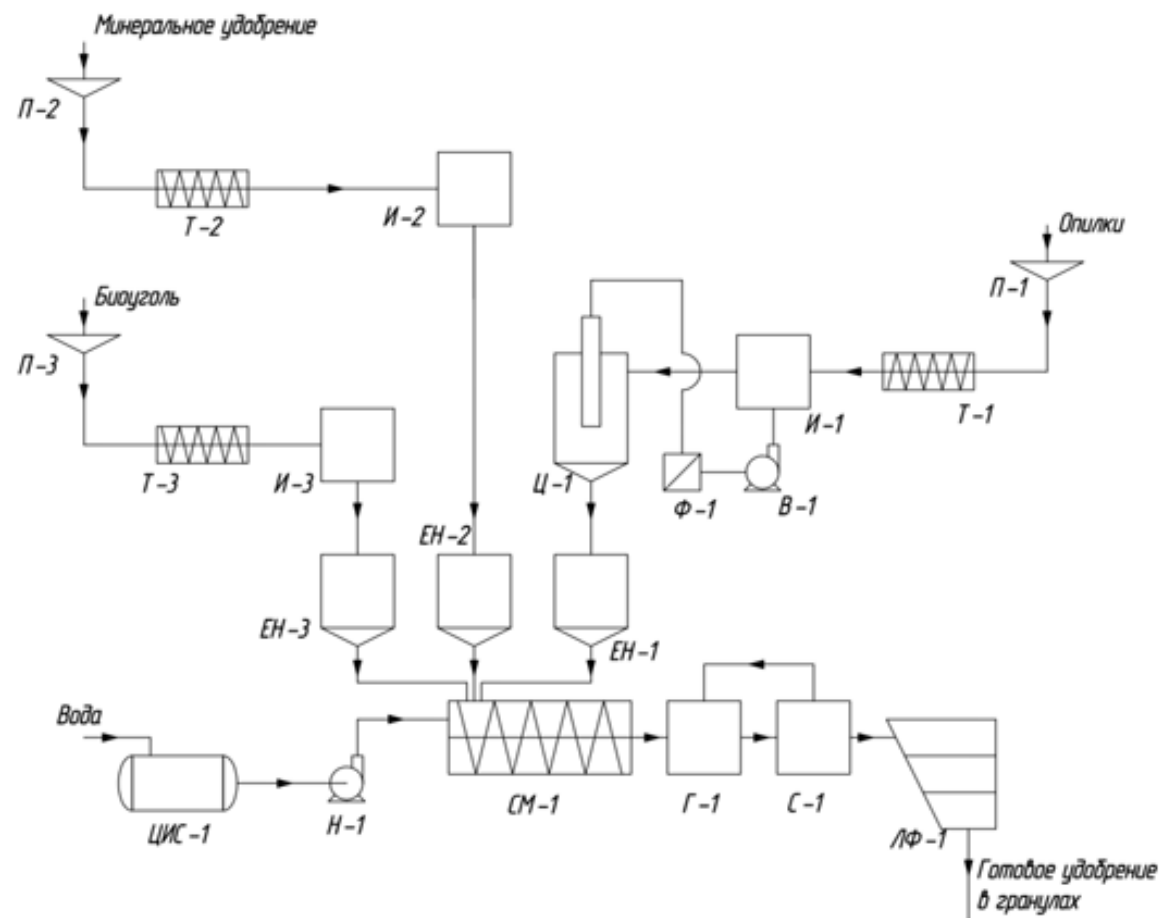
5.1 Подбор оптимального оборудования для производства органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод

На основе экспериментальных данных исследований была подобрана рецептура органоминерального удобрения на основе осадка сточных вод.

Рецептура органоминерального удобрения состоит из биоугля, полученного посредством пиролиза осадка сточных вод, древесных опилок и фосфогипса.

Технологическая схема получения органоминерального удобрения согласно предлагаемой рецептуре представлена на рисунке 15.

«Исходное сырье, состоящее из осадка сточных вод, опилок и минерального удобрения, грузовым автомобильным транспортом доставляют его на пункт переработки. Поступившее сырье разгружают в приемные ёмкости П-1, П-2, П-3. Опилки из приёмной ёмкости П-1 подаются через шнековый транспортер Т-1 и измельчитель И-1 в циклон Ц-1, посредством пневмотранспорта. Воздух в питатель пневмотранспорта подается воздуходувкой В-1, через фильтр Ф-1. Воздух захватывает опилки и направляется в циклон Ц-1. В циклоне Ц-1 формируется вращающийся поток воздуха, направленный вниз, к конической части аппарата. Опилки выносятся из потока и оседают на стенках аппарата, затем захватываются вторичным потоком и попадают в нижнюю часть циклона и через выпускное отверстие подаются в ёмкость-накопитель ЕН-1 откуда через дозирующее устройство поступают в шнековый смеситель СМ-1. Воздух из циклона выводится через центральную трубу и направляется через фильтр на всас воздуходувки В-1» [5].



П-приемная емкость, Т- транспортер, И- измельчитель- циклон, В-воздуходувка, ЕН- емкость накопителя
СМ- шнековый измельчитель, Цис-цистерна, Н-насос, Г- гранулятор, С-сепаратор, ЛФ- линия фасовки

Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема получения органоминерального удобрения из активного ила, минерального удобрения и опилок

«Минеральное удобрение из приемной ёмкости П-2 подаётся через шнековый транспортер Т-2 в измельчитель И-2, где происходит процесс измельчения поступившего материала до необходимых размеров. Затем измельченная фракция поступает в ёмкость-накопитель ЕН-2 и через дозирующее устройство поступает в шнековый смеситель СМ-1. Дозировка минерального удобрения в шнековый смеситель осуществляется при помощи измерения веса емкости-накопителя, при помощи тензодатчиков, смонтированных на её опорах» [16].

«Осадок сточных вод из приемной ёмкости П-3 через шнековый транспортер Т-3 поступает в измельчитель И-3, откуда после процесса измельчения, фракция направляется в ёмкость-накопитель ЕН-3 и затем через дозирующее устройство измельченный ил попадает в шнековый смеситель СМ-1. Дозировка измельченного активного ила в шнековый смеситель осуществляется при помощи измерения веса емкости-накопителя, при помощи тензодатчиков, смонтированных на её опорах. В шнековый смеситель СМ-1 из цистерны ЦИС-1 при помощи центробежного насоса Н-1 и оросителя поступает вода для поддержания влажности рабочей смеси в пределах 5 – 15%. В смесителе происходит образование однородной массы, которая поступает в гранулятор Г-1. Из гранулятора Г-1 удобрения в виде гранул подаётся в сепаратор С-1, который служит для возврата некондиционных гранул обратно в цикл гранулирования. Товарные гранулы поступают на линию фасовки ЛФ-1 для дальнейшей транспортировки потребителю» [16].

5.1.1 Пиролизная печь

При подборе оптимальной установки пиролиза (пиролизная печь) для реализации промышленного приготовления предлагаемой рецептуры органоминерального удобрения учитывались следующие факторы:

- незначительное влияние на окружающую среду;
- низкая энергозатратность;
- выполнение требований СанПиН к обеззараживанию и обезвоживанию осадков сточных вод;

- подходящий объём загрузки сырья.

С учетом данных факторов наиболее подходящей является пиролизная установка периодического действия загрузочного типа.

Проанализировав имеющихся на сегодняшней день пиролизные установки на современном рынке, с точки зрения их энергоемкости, энергопотребления, объёма перерабатываемого сырья и экологической составляющей, наиболее оптимальным решением для приготовления биоугля является пиролизная установка Т-ПУ1.

Преимуществами использования данной пиролизной установки являются:

- незначительный вред окружающей среды (выбросы при работе установки);
- непрерывный цикл работы установки вне зависимости от состава загружаемого сырья;
- не требует дополнительных работ для загрузки исходного сырья;
- низкая энергоемкость (30 кВт);
- высокая производительность (4-5 т/сут.);
- полностью автоматизированная система;
- не требует большого количества обслуживающего персонала (1-2 человека).

«Установка Т-ПУ1 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» [21], [46.]

Описание технологического процесса Т-ПУ1:

Осадок сточных вод загружается в пиролизную камеру, подача твердых осадков осуществляется при помощи шнека, жидких осадков при помощи насоса. Далее осуществляется подача топлива на горелку, которая установлена

в топке, самотеком их топливного бака. Если работа осуществляется на дизельном топливе, то на горелку компрессором подается воздух. После того, как процесс стабилизировался горелка переводится на природный газ и компрессор выключается. Из пиролизной камеры образующийся газ через фильтр направляется в систему конденсатов. Охлаждение образующего в процессе пиролиза газа происходит в теплообменнике за счет циркуляции, а охлаждение воды осуществляется при помощи аппарата воздушного охлаждения. После теплообменника продукты пиролиза направляются в газожидкостный сепаратор, для разделения жидкой и газовой составляющей продуктов пиролиза. Жидкое пиролизное топливо сливается в накопительный бак, пиролизный газ после очистки подается на горелочные устройства. Твердый остаток пиролиза (биоуголь) выгружается шнеком, охлаждается в герметичном бункере и транспортируется в бункеры – накопители.

5.1.2 Устройство для транспортировки сыпучих материалов

Согласно предложенной технологической схеме первым этапом приготовления органоминерального удобрения, является транспортировка исходного сырья.

При подборе оптимального шнекового транспортера учитывались следующие критерии: производительной, небольшая энергоемкость и минимальное количество выбросов. Исходя из представленных требований, оптимальным является транспортер секционный шнековый ТСШ-150, который предназначен для транспортировки сухих сыпучих материалов.

Металлическая спираль в виде винта, закрепленная в подшипниковой опоре, которая вращается вокруг своей оси, является рабочим материалом.

Технологические параметры транспортёра представлены в таблице 39.

Таблица 39– Технологические параметры транспортёра шнекового ТСШ-150

Параметр	Показатель
Длина	140 мм
Производительность	5 т/сут
Количество оборотов шнека	300 об/мин
Мощность	4 кВт
Стоимость	113 000 рублей

Данный транспортер ТСШ-150 можно использовать как отдельный самостоятельный аппарат, как и в составе производственной линии оборудования, как в закрытых, так и в открытых помещениях.

5.1.3 Устройство для измельчения сырья

Следующим этапом приготовления органоминерального удобрения следует измельчения исходного сырья. Для этого на основе патентного поиска был выбран молотковый пневматический измельчитель ДПМ-11, который отличается высокой мощностью при небольших энергозатратах, простотой обслуживания и относительно недорогой стоимостью.

Технологические параметры измельчителя представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Технологические параметры измельчителя ДПМ-11

Параметр	Показатель
Мощность	10 кВт
Размер получаемой продукции	от 1 до 10\2 мм
Производительность	до 4 т/час
Максимальный размер для измельчения	до 24 мм
Максимальная влажность сырья	до 24%
Размеры	0,82 х 0,66 х 0,86 м.
Вес	195 кг
Стоимость	140 000 рублей

«Измельчитель оснащён лопастями, которые создают воздушный поток, дробильными молотками, ситом и гибкими загрузочным и выгрузным шлангами, которые позволяют принимать, доизмельчать, также транспортировать получаемый материал» [40].

5.1.4. Циклон для сухих опилок

Для подачи опилок согласно разработанной технологической схеме, необходимо использовать циклон.

«Циклон ЦН-15-300 используют для сухой очистки газа, а также для улавливания взвешенных веществ, подаваемых с потоком воздуха» [41].

Технологические параметры циклона представлены в таблице 41

Таблица 41 – Технологические параметры циклона ЦН-15-300

Параметр	Показатель
Масса	45 кг
Производительность: при V = 2,5 м/сек при V = 4,0 м/сек	640 м ³ /час 1000 м ³ /час
Рабочий объем бункера	0,15 м ³
Габаритные размеры циклона Длина Ширина Высота	694 мм 694 мм 2492 мм
Температура очищаемого газа	не более 350 °С
Мощность	до 6 кВт
Стоимость	16 111 рублей

Чтобы сократить время износа циклона, его необходимо устанавливать перед вентиляторами (дымососами).

5.1.5 Устройство для смешивания сыпучих материалов

Далее все составляющие органоминерального удобрения (осадок сточных вод, опилки и фосфогипс) направляются на стадию смешивания. В смесителе происходит образование однородной массы.

«Шнековый смеситель ВШ-37 предназначен для приготовления однородных смесей из измельченных мелкодисперсных материалов» [42].

Технологические параметры смесителя представлены в таблице 42.

Таблица 42– Технологические параметры смесителя ВШ-37

Параметр	Показатель
Объем	4 м ³
Производительность	2 – 2,5 т/час
Мощность	5,77 кВт
Масса	465 кг
Габариты	1840 х 2150 х 2900
Время загрузки	15 мин
Время смешивания	10 – 20 мин
Допустимая влажность продукта	Не более 25 %
Стоимость	128 000 рублей

Высокая однородность смешивания (более 95,5%) достигается за счет конструктивной особенности смесителя, которая заключается в переменном шагом витка. Скорость смешивания составляет от 10 до 20 минут, размер фракций на выходе составляет от 0,2 мм до 5 мм.

5.1.6 Устройство для получения гранул

После смесителя и смешивания до однородной массы компонентов органоминерального удобрения, получившиеся однородная масса направляется в гранулятор для получения гранул.

Гранулятор шнекового типа ШФ-25, применяют для получения гранул и пастовидных материалов. На выходе получаем продукт в виде цилиндр образных гранул, диаметром около 0,8-10 мм с ровными торцами.

Технологические параметры гранулятора представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Технологические параметры гранулятора ШФ-25

Параметр	Показатель
Диаметр шнека	100 мм
Производительность	3,-5 т/сут
Мощность	5 кВт
Масса	620 кг
Габариты	1810 х 560 х 470 мм
Стоимость	56 000 рублей

Гранулятор шнекового типа ШФ-25 имеет цилиндрический корпус, который состоит из загрузочной камеры и фильерных решеток. Вращение

шнека достигается электромеханическим приводом. Равномерную подачу продукта обеспечивают два призматических вала нагревателя.

Выбор данного гранулятора сделан, основываясь на изученных патентных решениях приготовления органоминерального удобрения и из оптимальной производительности.

5.1.7 Устройство для возврата некондиционных гранул обратно в цикл гранулирования

После гранулятора для возврата низкокачественных гранул обратно в цикл гранулирование используется сепаратор. Для этого необходимо использовать сепаратор грубой очистки, который сможет обеспечить полное отделение мелких загрязнений за счет центробежных сил.

Технологические параметры сепаратора центробежного типа представлены в таблице 44.

Таблица 44 – Технологические параметры сепаратора центробежного типа

Параметр	Показатель
Ширина	180 мм
Высота	320 мм
Глубина	140 мм
Вес	1,86 кг
Производительность	700 м ³ /ч
Мощность	7,5 кВт
Минимально допустимая температура рабочей среды	не ниже - 10 °С
Частота вращения барабана	от 4000 до 9000 об/мин
Стоимость	90 000 рублей

Неконденсированные гранулы подаются в зону вибрации, после ее воздействия, а также благодаря силе тяжести происходит просеивание. Вибросито включает в себя от одного до шести просеивающих устройств. Часть сырья, которая не прошла через сито, возвращается в начало процесса, а та часть, которая прошла через сито выходит из сепаратора. Следующее сито состоит из более мелких фракций, через него попадают материалы соответствующего размера фракции.

5.1.8 Ленточный транспортер L-образного типа

Завершающим этапом производства органоминерального удобрения, согласно технологической схеме, является его выгрузке и дальнейшая транспортировка, которая осуществляется транспортером.

В результате анализа существующих решений производства органоминерального удобрения был подобран оптимальный транспортёр L-образного типа.

Технологические параметры ленточного транспортера представлены в таблице 45.

Таблица 45 – Технологические параметры транспортера L-образного типа

Параметр	Показатель
Производительность	5 – 30 м ³ /час
Тип механизма	Червячный
Мощность	4 кВт
Скорость движения транспортерной ленты	0,5 – 1,2 м/с
Ширина ленты	500 мм
Стоимость	100 000 рублей

Транспортера L-образного прост в обслуживание, обладает небольшой энергоемкостью, невысокой стоимостью и большой износостойкостью, которая достигается за счет гладкой ленты толщиной 5-10 мм, которая так же имеет анти скользящие покрытие.

5.2 Расчёт экономической эффективности технологического решения

Для анализа экономической эффективности были произведены сразу несколько расчетов:

– расчет годовой производственной мощности (М). Данный расчет осуществлялся на основании выбранного оборудования, на котором будет осуществляться предложенный производственный процесс;

– расчет капитальных вложений, в котором учитываются и затраты на приобретения необходимого оборудования для производства. Капитальные затраты на закупку и монтаж оборудования складывается из прямых затрат на его приобретение и сопутствующих»;

Расчеты выполнялись по формуле 2:

$$K_{п.об.} = K_{об} + K_{соп} \quad (2)$$

где $K_{п.об.}$ – капитальные затраты на оборудование;

$K_{об}$ – прямые затраты на закупку оборудования;

$K_{соп}$ – сопутствующие затраты на оборудование.

Результаты расчета сведены в таблицу 46.

Таблица 46 – Прямые капитальные вложения в основное оборудование

Наименование оборудования	Количество	Стоимость оборудования, руб.	
		за ед.	всего
Пиролизная печь	1	290000	290000
Транспортёр	1	113000	113000
Измельчитель	1	140000	140000
Циклон	2	16111	32222
Бункер	1	138000	138000
Смеситель шнековый	1	128000	128000
Гранулятор	1	56000	56000
Сепаратор центробежного типа	1	90000	90000
Транспортёр	3	10000	10000
Итого:			$K_{об}=997222$
Полные капитальные затраты			1 137 222

Исходя из количества закупаемого оборудования, первым делом рассчитываем прямые капитальные затраты. Затем производим расчет сопутствующих капитальных затрат, которое состоят из затрат на доставку необходимого оборудования, его монтаж и пуско-наладочные работы.

– расчёт себестоимости продукции. Расчет себестоимости производился на одну тонну производимого удобрения. Расчеты выполнялись исходя из себестоимости необходимого сырья для производство органоминерального удобрения;

Сводные расчеты расхода сырья на одну тонну готового удобрения представлены в таблице 47.

Таблица 47 – Сводная таблица расчета расхода сырья на одну тонну готового удобрения

Вид сырья, материалов, полуфабрикатов	Ед. изм.	Расход на одну тонну продукции, $P_{с.уд}$	Сумма, руб.
1	2	3	4
Осадок сточных вод	кг	500	-
Древесные опилки	кг	200	640,0
Фосфогипс	кг	300	2850,0
Итого			Σ3490,00

Этот пункт содержит все необходимые рассчитанные единицы для окончательного расчета себестоимости одной тонны органоминерального удобрения.

Итоговый расчет себестоимости представлен в таблице 48.

Таблица 48 – Расчет себестоимости продукции

Параметры	Значения
Сырьё и материалы	2 196 700
Топливо и энергия	1 467 000
Заработная плата	1 080 000
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	140 000
Цеховая себестоимость: $C_{ц} = P_{с.уд} + P_{т.уд} + Z_{осн.уд} + Z_{доп.уд} + P_{об.уд} + P_{ц.уд}$;	$(2\,196\,700 + 1\,467\,000 + 1\,080\,000 + 120\,000) =$ 4 885 700
Общезаводские расходы: $P_{зав} = Z_{осн.уд} \cdot K_{зав}$; ($K_{зав} = 2,5$).	$(1080000) \cdot 2,5 = 2\,700\,000$
Производственная себестоимость $C_{пр} = C_{ц} + P_{зав}$;	$4\,885\,700 + 2\,700\,000 = 7\,585\,700$
Внепроизводственные расходы: $P_{внепр} = C_{пр} \cdot K_{внепр}$; ($K_{внепр} = 0,05$).	$7\,585\,700 \cdot 0,05 = 379\,285$
Полная себестоимость: $C_n = C_{пр} + P_{внепр}$;	$7\,585\,700 + 379\,285 = 7\,964\,985$

– расчёт экономической эффективности технологического решения.

Для того чтобы рассчитать прибыль, стоимость продукции принимали как 125% от ее себестоимости. Чтобы рассчитать чистую прибыль, сначала рассчитывали налог и вычитали из него ожидаемую прибыль, далее определяли расчетный срок окупаемости производства, опираясь на капитальные вложения.

Рассчитанные значения сведены в таблицы 49 и 50.

Таблица 49 – Экономическая эффективность предлагаемого технологического решения за один год работы

Наименование показателя	Расчёт по формуле	Сумма, руб
Стоимость продукции	$R = Ц \cdot N$	31 500 000
Ожидаемая прибыль	$Пр = R - C_n$	23 302 778
Налог на прибыль	$H_{пр} = \frac{Пр_{ож} \cdot K_{нал}}{100}$	4 660 556
Чистая прибыль	$Пр_{чист} = Пр_{ож} - H_{пр}$	18 642 222
Расчётный срок окупаемости капитальных вложений, лет	$T_{ок} = \frac{K_{общ}}{Пр_{чист}}$	0,44

Таблица 50 – Технико-экономические показатели технологического решения

Показатели	Значение показателя
Производственная мощность	3,5 тонн/сут (630 тонн в год)
Себестоимость продукции	8 197 222 руб/т
Капитальные вложения	7 117 222
Чистая прибыль	18 642 222,4
Срок окупаемости	0,44 года

Срок окупаемости предлагаемой технологии составил 0,44 года.

5.3 Расчет углеродного следа, обусловленного выбросами парниковых газов при утилизации осадка сточных вод

Расчеты выполнены на основании «Методики определения углеродного следа сооружений очистке сточных вод» [1] от химических предприятий.

«Определяющим параметром при расчете углеродного следа для иловых карт согласно «Методики определения углеродного следа сооружений очистке сточных вод» [1] является коэффициент конверсии метана, который зависит от конструкции полигона, где размещен осадок сточных вод» [1].

Исходные данные для расчета углеродного следа согласно методическим данным межправительственной группы экспертов по изменению климата представлены в таблице 51.

Таблица 51 – «Значение величины коэффициентов конверсии метана в зависимости от условий размещения илового осадка» [1]

Место размещение	Коэффициент конверсии метана
А) «Анаэробные контролируемые полигоны для размещения твердых отходов» [11].	1,0
Б) «Полу-анаэробные контролируемые полигоны для размещения твердых отходов» [11].	0,5
В) «Неконтролируемые полигоны для размещения твердых отходов (глубокие и/или с высоким уровнем грунтовых вод)» [11].	0,8
Г) «Неконтролируемые полигоны для размещения твердых отходов» [11].	0,4
Д) «Неглубокие полигоны для размещения твердых отходов» [11].	0,6

Исходные данные для расчета углеродного следа от иловых карт приведены в таблице 52.

Таблицы 52 - Исходные данные для расчета выбросов парниковых газов при размещении илового осадка на полигоне

Масса размещенного илового осадка (по сухому веществу), т	Коэффициент конверсии метана	Разлагаемая органическая часть сухого осадка	Доля разлагаемого органического вещества, превращенного в биогаз	Доля метана в биогазе
1800	1	0,257	0,5	0,5

Расчет выбросов парниковых газов при размещении осадков сточных вод на иловых картах производится по формуле 3:

$$Q = \frac{25 \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D \cdot E \cdot 16}{12}, \text{ т CO}_2^- \text{ экв} \quad (3)$$

где: Q- выбросы парниковых газов при размещении илового осадка на полигоне;

A- масса размещенного илового осадка (по сухому веществу);

В- коэффициент конверсии метана;

С- разлагаемая органическая часть сухого осадка;

Д- доля разлагаемого органического вещества, превращенного в биогаз;

Е- доля метана в биогазе.

Результаты расчета сведены в таблицу 53.

Таблица 53 - Результаты расчета выбросов парниковых газов при размещении илового осадка на полигоне

Место размещения согласно таблицы 51	Масса размещенного илового осадка (по сухому веществу), т	Коэффициент конверсии метана	«Разлагаемая органическая часть сухого осадка» [1]	«Доля разлагаемого органического вещества, превращенного в биогаз» [1]	«Доля метана в биогазе» [1]	«Выбросы парниковых газов при размещении илового осадка на полигоне» [1] (т CO ₂ - экв
	1	2	3	4	5	6
А)	1800	1	0,257	0,5	0,5	3855
Б)	1800	0,5	0,257	0,5	0,5	1927,5
В)	1800	0,8	0,257	0,5	0,5	3084
Г)	1800	0,4	0,257	0,5	0,5	1542
Д)	1800	0,6	0,257	0,5	0,5	2313

Согласно проведенным расчетам, максимальное количество образующихся на промышленных предприятиях углеродных единиц в год составляет 3855 т/год.

Исходя из того, что сумма штрафа за тонну составляет 30 евро на Европейском рынке, предприятие понесет убытки равные:

$$\begin{aligned}\text{Сумма штрафа} &= 3855 \text{ углеродных единиц} \cdot 30 \text{ евро} \cdot 82,57 \text{ рублей} \\ &= 9\,549\,221 \text{ рублей}\end{aligned}$$

Если учесть, что предприятие поглощения на карбоновой ферме одной тонны углекислого газа имеет стоимость 15 евро, получается:

$$\begin{aligned} &\text{Сумма выручки при формировании карбоновых ферм} \\ &= 3855 \text{ углеродных единиц} \cdot 15 \text{ евро} \cdot 82,57 \text{ рублей} \\ &= 4\,774\,610 \text{ рублей} \end{aligned}$$

Посчитаем в сумме выгоду предприятия:

$$\text{Сумма выгоды} = 9\,549\,221 - 4\,774\,610 = 4\,774\,610,20 \text{ рублей}$$

Соответственно такое предложение бизнесу будет интересно.

Выводы к пятой главе.

В результате работы разработана технологическая схема приготовления органоминерального удобрения из биоугля на основе осадка сточных вод, древесных опилок и фосфогипса. Подобрано оптимальное технологическое оборудование, для разработанной технологической схемы, состоящие из приемной емкости, транспортера, измельчителя, циклона, воздухоудовки, емкости накопителя, шнекового измельчителя, цистерны, наноса, гранулятора, сепаратора и линии фасовки.

Произведен расчет углеродного следа, обусловленного выбросами парниковых газов во время размещения осадка сточных вод после очистных сооружений на иловых картах (экономическая выгода использование осадка сточных вод в качестве удобрения, а не разрешения на иловых картах составляет 4 774 610,20 рублей).

Произведен расчет экономической эффективности предлагаемой технологии приготовления органоминерального удобрения. В результате расчетов чистая прибыль при полной загрузке оборудования за год составит 18 642 222 рублей, срок окупаемости вложений составит 0,44 лет.

Заключение

В результате исследований в рамках магистерской диссертации выполнено:

- изучена патентная и научно-исследовательская литература для подбора эффективного решения вторичного использования осадка сточных вод, который размещается на иловых картах и наносит существенный вред окружающей среде. В результате патентное решение N RU 2 514 221 C1 было взято за основу научной работы, так как использование осадка сточных вод в качестве компонента органоминерального удобрения на сегодняшний день одно из наиболее оптимальных решений с точки зрения рационального вторичного использования природных ресурсов;

- в лабораториях Тольяттинского государственного университета на кафедре «Химическая технология и ресурсосбережение» были выполнены исследования качественного состава осадка сточных вод двух образцов с промышленных предприятий на соответствие требованиям ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод» для подтверждения возможности дальнейшего использования его в качестве компонента органоминерального удобрения. В результате лабораторных исследований имеющие образцы осадка сточных вод соответствуют требованиям ГОСТа и могут быть использованы в качестве компонента органоминерального удобрения, имеются небольшие отклонения по таким показателям как органическое вещество (требуемое значение = не менее 30, фактическое=18,5), общий фосфор (требуемое значение = не менее 0,7, фактическое=0,56). Данные показатели будут стабилизированы при помощи подбора оптимальной рецептуры удобрения;

- для повышения эффективности предлагаемой рецептуры органоминерального удобрения, осадок сточных вод подвергли дополнительной обработке на установки пиролиза для снижения активности подвижных форм тяжелых металлов. Посредством литературного обзора и

изучения патентных решений была подобрана оптимальная температура пиролиза (500°C и 600°C);

– после процесса пиролиза полученный на выходе биоуголь подвергся дополнительным исследованиям агрохимических показателей на соответствие требованиям ГОСТ Р 54651- 2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод» для возможности дальнейшего использования в качестве компонента органоминерального удобрения. В результате экспериментальных данных полученный биоуголь соответствует требованиям ГОСТа и может быть использован в качестве компонента органоминерального удобрения, но имеется ряд нестабильных показателей, которые будут учтены при подборе оптимальной рецептуры. Это показатели: органическое вещество (требуемое значение = не менее 30, фактическое=0,013), общий фосфор (требуемое значение= не менее 0,7, фактическое=0,06).

– для подтверждения эффективности предлагаемой технологии был рассчитан материальный баланс процесса пиролиза при 500°C и при 600°C;

– в лаборатории Тольяттинского государственного университета были проведены лабораторные исследования качественных показателей почв разного назначения (городские, промышленные и сельскохозяйственные) для подбора оптимального компонентного состава органоминерального удобрения. В результате лабораторных исследований наиболее лучшим качественным составом обладают почвы сельскохозяйственного назначения, а у почв городского и промышленного назначения имеется ряд отклонений по органическому веществу и нехватке минеральных элементов;

– исходя из проведенных лабораторных исследований, были проведены экспериментальные посеы тест-объектов (кресс-салат и горчица) с использованием почв различного назначения и удобрения на основе осадка сточных вод с разным соотношением компонентов для подбора подходящей рецептуры. В результате эксперимента было доказано, что осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 600°C с двух иловых карт за счет своей нейтральной среды больше подходит для почв сельскохозяйственного

назначения. Осадок сточных вод после процесса пиролиза при температуре 500°C с иловых карт №1 подходит для почв промышленного назначения, с иловых карты №2 подходит для почв сельскохозяйственного и городского назначения. Осадок сточных вод, не обработанный методом пиролиза, так же можно использовать в качестве компонента органоминерального удобрения, но только для почв сельскохозяйственного назначения. Для почв промышленного назначения предлагается использовать следующий компонентный состав: опилки 25%: ОСВ 50%: фосфогипс 25%. Для почв сельскохозяйственного и городского назначения предлагается использовать следующий компонентный состав: опилки 10%: ОСВ 40%: фосфогипс 40%; опилки 40%: ОСВ 50%: фосфогипс 10%. Осадок сточных вод без дополнительной обработки пиролизом так же можно использовать как компонент органоминерального удобрения со следующим компонентным составом: опилки 10%: ОСВ 40%: фосфогипс 40%;

- для оптимизированной рецептуры органоминерального удобрения была разработана технологическая схема приготовления его в промышленных масштабах с подбором оптимального оборудования исходя из необходимых параметров загрузки исходного сырья, энергозатратах и стоимости;

- произведен расчет углеродного следа, обусловленного выбросами парниковых газов во время размещения осадка сточных вод после очистных сооружений на иловых картах (экономическая выгода использование осадка сточных вод в качестве удобрения, а не разрешения на иловых картах составляет 4 774 610,20 рублей);

- произведен расчет экономической эффективности предлагаемой технологии приготовления органоминерального удобрения. В результате расчетов чистая прибыль при полной загрузки оборудования за год составит 18 642 222 рублей, срок окупаемости вложений составит 0,44 лет.

Список используемых источников

1. Бегак М.В. Мониторинг и сокращение углеродного следа российских водоканалов. Методика определения углеродного следа сооружений очистки сточных вод. Т. В. Гусева, Я. П. Молчанова, Е. М. Аверочкин, В. Л. Сагайдук. –М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2013. –56 с.
2. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений
3. ГОСТ Р 54651-2011 Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия
4. ГОСТ Р 56226-2014 Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Методы отбора и подготовки проб (с Поправкой)
5. ГОСТ 27979-88 Удобрения органические. Методы определения рН
6. ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка
7. ГОСТ 27980-88 Удобрения органические. Методы определения органического вещества
8. ГОСТ 26717-85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора (с Изменением N 1)
9. ГОСТ 26715-85 Удобрения органические. Методы определения общего азота
10. ГОСТ 26718-85 Удобрения органические. Метод определения общего калия
11. ГОСТ Р 53218-2008 Удобрения органические. Атомно-абсорбционный метод определения содержания тяжелых металлов (Издание с Поправкой)
12. Дубровина И.А, Юркевич М.Г, Сидорова В.А. Влияние биоугля и удобрений на развитие растений ячменя и агрохимические показатели дерново-подзолистых почв в вегетационном опыте // Труды карнц РАН. 2020. №3. URL: [https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-biouglya-i-udobreniy-na-](https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-biouglya-i-udobreniy-na)

razvitie-rasteniy-yachmenya-i-agrohimicheskie-pokazateli-dernovo-podzolistyh-pochv-v-vegetatsionnom (дата обращения: 25.06.2023).

13. Дурова А.С. Исследование влияния биоугля на биологические свойства почвы и качество семян хвойных пород в лесных питомниках: диссертация ... Кандидата Сельскохозяйственных наук: 06.03.01 / Дурова А.С.; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»], 2018

14. Зайнуллин Р.Р., Галяутдинов А.А. Применение технологии пиролиза в утилизации осадков сточных вод // Инновационная наука. 2016. №6-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-tehnologii-piroliza-v-utilizatsii-osadkov-stochnyh-vod> (дата обращения: 25.06.2023).

15. Кравцова М.В. Отчет о научно-исследовательской работе «Исследование способов применения отработанного активного ила, полученного на биологических очистных сооружениях ПАО «КУЙБЫШЕВАЗОТ», 2021.

16. Кравцова М.В. Пустовитова Т.А. Исследование осадков сточных вод для получения органоминерального удобрения // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 4. С. 17-21 (научная статья из списка научных журналов, включенных в БД Скопус ISSN: 18160395);

17. Лаврина О.М. Экспериментальные исследования особенностей пиролитической переработки органических отходов жизнедеятельности» // Магистерская диссертация Россия 2009. С 85-100.

18. Макоев С.О., Ахметова И.Г. Биокрок из илового осадка сточных вод - эффективный субстрат для обеззараживания полигонов тко и восстановления качества почв // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2022. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/biokoks-iz-ilovogo-osadka-stochnyh-vod-effektivnyy-substrat-dlya-obezzarazhivaniya-poligonov-tko-i-vosstanovleniya-kachestva-pochv> (дата обращения: 25.06.2023).

19. Межевова А.С., Новиков А.Е. Состав, структура и морфология осадка сточных вод // Известия НВ АУК. 2021. №1 (61). URL:

<https://cyberleninka.ru/article/n/sostav-struktura-i-morfologiya-osadka-stochnyh-vod> (дата обращения: 25.06.2023).

20. Межевелова А.С. Осадок сточных вод: химический состав, применение / М. О. Шатровская, Е. В. Волчкова, А. С. Азаров // АПК России: образование, наука, производство: сборник статей II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, Саратов, 28–29 сентября 2021 года. – Пенза: Пензенский государственный аграрный университет, 2021. – С. 127-131.

21. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. -. Экологический мониторинг почв:учебник/ Г.В. Мо- тузова, О.С. Безуглова. М.: Академический Проект; Гаудеамус, 2007.

22. Насыров, И. А. Пиролиз иловых осадков очистных сооружений как способ утилизации / И. А. Насыров, Р. Р. Зиннатов, Г. В. Маврин // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2015. – № 8-3. – С. 19-20. – EDN VBQFND.

23. Патент № RU2508253C2 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00. Способ переработки осадков сточных вод/ АХО Олли, заявитель и патентообладатель: САВАТЕРРА ОЙ; Оpubл: 10.10.2018 Бюл. № 28.

24. Патент № RU 2457909 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00 Способ переработки осадков сточных вод/ 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.

25. Патент № № RU 93030808 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00 Способ переработки осадков 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.

26. Патент № RU 2309129 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/ 00 Система переработки осадка сточных вод/ М. Бокман, Н. Струнникова патентообладатели: Х.Л. Клин Вотер Л. т.д. Оpubл : 10.07.2016 Бюл. № 19.

27. Патент № RU2239620C2 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 1/ 00; C05F 7/ 00; C05C 1/ 00; C05C 9/ 00; C05B 1/ 04; C05D 1/ 02 Способ переработки органосодержащего илистого осадка сточных вод/ Анисимов А Д, Дмитриевский 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» Оpubл : 25.10.2016 Бюл. № 30.

28. Патент № 2 708 985 C1 Российская Федерация, МПК⁷C05F 7/00. Способ получения натурального органоминерального удобрения на основе фосфоритной муки / Петров В.Г.; заявитель и патентообладатель: Физико-технический институт со специальным конструкторским бюро Уральского отделения РАН; Оpubл: 20.07.2012, Бюл. № 12.

29. Патент № RU 2 514 221 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C02F 11/10, C02F 11/18. Способ получения органоминерального удобрения из осадка сточных вод с помощью компостирования/ Апостолов С. А. ; заявитель и патентообладатель: Апостолов С. А., Потапов Анатолий И ; Оpubл: 20.02.1998, Бюл. № 4.

30. Патент № RU 2463281 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C02F 11/ 14, C02F 11/ 14, C02F 101/ 20, C02F 103/ 16. Способ получения удобрений из ила / Зыкова И.В. заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна; Оpubл: 10.01.2004 Бюл. № 1.

31. Патент № RU 2039726 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 3/ 00, C05G 5/ 0, B01J 2/ 30. Способ получения органического удобрения / 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.

32. Патент № RU 2 220923 C1 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.

33. Патент № RU 2 445 297 C1 МПК⁷ C05F 7/ 00 Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод после процесса пиролиза/ 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.

34. Патент № RU 2 704 292 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/ 00 Минеральное удобрение/ М. Бокман, Н. Струнникова патентообладатели : Х.Л. Клинт Вотер Л. т.д. Оpubл : 10.07.2016 Бюл. № 19.

35. Патент № RU 2 445 297 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C05G 1/ 00; C05F 7/ 00; C05C 1/ 00; C05C 9/ 00; C05B 1/ 04; C05D 1/ 02 Способ получения органического удобрения из осадка сточных вод/ Анисимов А Д, Дмитриевский БА, Ермоленко Н. Е., Степаненко А.И. заявители и патентообладатели Государственное унитарное предприятие «Водоканал Санкт – Петербурга», Оpubл : 25.10.2016 Бюл. № 30.

36. Патент № RU 2 463 281 C1 Российская Федерация, МПК⁷ C05F 7/00, C05F 11/08, C05F 11/02, C05F 17/00 Способ получения удобрений из ила/ Федоров А. Б. заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна ; Оpubл: 20.03.2012 Бюл. № 8.

37. Рязанов С. С., Кулагина В. И., Грачев А. Н., Сунгатуллина Л. М., Забелкин С. А., Шагидуллин Р. Р. Влияние биоуглей из илов сточных вод на рост растений, почвенные микроорганизмы и содержание азота в серых лесных почвах // Принципы экологии. 2020. № 4. С. 54–70. DOI: 10.15393/j1.art.2020.10282

38. Симонин П.Н. Статья научного электронного журнала «Принципы экологии» Издатель ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» Российская Федерация, г.Петрозаводск, пр.Ленина,33.

39. Федеральный закон №184 О техническом регулировании (с изменениями на 2 июля 2021 года) (редакция, действующая с 23 декабря 2021 года).

40. 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.

41. Gopinath Ashitha.Осадок сточных вод как потенциальный ресурс при очистке воды и сточных вод/Ashitha Gopinath , G Divyapriya, Vartika Srivastava , A R Laiju, P V Nidheesh, M Suresh Kumar // onatshefte für Chemie – химический ежемесячный – 2022 – 23.05.2023 с. 10.

42. 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.

43. - Markowicz, A., Bondarczuk, K., Wiekiera, A. et al. Is sewage sludge a valuable fertilizer? A soil microbiome and resistome study under field conditions. J Soils Sediments 21, 2882–2895 (2021).

44. Lamastra, L., Suciù, N.A. & Trevisan, M. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. Chem. Biol. Technol. Agric. 5, 10 (2018).

45. 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.

46. - Markowicz, A., Bondarczuk, K., Wiekiera, A. et al. Is sewage sludge a valuable fertilizer? A soil microbiome and resistome study under field conditions. J Soils Sediments 21, 2882–2895 (2021).

47. Lamastra, L., Suciù, N.A. & Trevisan, M. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. Chem. Biol. Technol. Agric. 5, 10 (2018).