



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

Институт химии и инженерной экологии

---

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение бакалаврской работы**

Студент: Павельева Александра Александровна

1. Тема: Получение смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила с очистных сооружений
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14.06.2017г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
  - 3.1 Технологический регламент цеха №08К производство карбамида.  
Отработанный активный ил с очистных сооружений
4. Содержание бакалаврской работы:
  - 4.1 Теоретический обзор проблемы утилизации активного ила.
  - 4.2 Анализ состава отработанного активного ила. Анализ качества сельскохозяйственных земель: требования, ПДК.
  - 4.3 Анализ существующих удобрений
  - 4.4 Разработка технологии получения смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила с очистных сооружений.
  - 4.5 Проведение экспериментальных исследований. Заключение. Выводы.

5. Консультант по разделам: С.В.Афанасьев.

6. Дата выдачи задания « 26 » января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Ю.Н.Шевченко

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

А.А.Павельева

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

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

Институт химии и инженерной экологии

---

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_ М.В. Кравцова  
(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН  
выполнения бакалаврской работы**

Студента: Павельевой Александры Александровны  
по теме: Получение смешанных удобрений пролонгированного действия на  
основе высушенного ила с очистных сооружений

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение.	15.05.2017	15.05.2017	выполнено	
Теоретический обзор проблемы утилизации активного ила	17.05.2017	17.05.2017	выполнено	
Анализ состава отработанного активного ила. Анализ качества сельскохозяйственных земель: требования, ПДК.	19.05.2017	19.05.2017	выполнено	
Анализ существующих удобрений	21.05.2017	21.05.2017	выполнено	

Разработка технологии получения смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила с очистных сооружений	23.05.2017	23.05.2017	выполнено	
Проведение экспериментальных исследований.	26.05.2017	26.06.2017	выполнено	
Заключение. Выводы	02.06.2017	02.06.2017	выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

Ю.Н. Шевченко

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

А.А. Павельева

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

**Бакалаврскую работу выполнила:** Павельева А.А.

**Тема работы:** Получение смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила.

**Научный руководитель:** старший преподаватель кафедры «РПиР» Шевченко Ю.Н.

**Цель бакалаврской работы** - переработка отработанного активного ила в эффективное удобрение, обладающего высокой агрохимической эффективностью, питательной ценностью и пролонгирующим эффектом.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

В первой части проводится теоретический обзор проблемы утилизации активного ила.

Во второй части приводится анализ качества сельскохозяйственных земель: требования, ПДК.

В третьей части проводится анализ существующих удобрений, разработка технологий получения смешанных удобрений пролонгированного действия на основе высушенного ила с очистных сооружений, экспериментальная часть исследования.

Заключение содержит основные выводы о проделанной работе.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3-х частей, заключения, списка литературы из 62 источников. Общий объем работы, без приложений 54 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 8, рисунков – 11.

## **ABSTRACT**

The title of the work is receiving mixed fertilizer of prolonged action on the basis of dried sludge from sewage treatment plants.

The aim of the work is the processing of waste activated sludge into an effective fertilizer with high agrochemical efficiency, nutritional value and prolonged effect.

The object of the graduation work is introduction of the relevance of the chosen topic, formulates the goal and objectives of the study.

In chapter 1 we present a theoretical overview of the problem of disposal of activated sludge.

In chapter 2 we study the quality of agricultural land: requirements, PDK.

In chapter 3 we analyze the analysis of available fertilizers, the development of technologies for producing mixed fertilizers of the prolonged action on the basis of dried sludge from sewage treatment plants, experimental part of the study.

The conclusion contains the results of the work done.

The work consists of an introduction, 3 sections, conclusion, a list of literature used (62 sources). The total amount of work, without applications is 53 pages, including tables – 8, figures – 11.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ АКТИВНОГО ИЛА	10
1.1 Анализ образования активного ила при очистке сточных вод на предприятиях	10
1.2 Способы утилизации активного ила	11
1.3 Негативное влияние на окружающую среду иловых площадок	13
2. АНАЛИЗ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВЕННОМУ СОСТАВУ ПОЧВ ПРИ ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ	16
2.1 Требования к качеству почв	16
2.2 Агрохимическая характеристика почв Самарской области	17
2.3 Микроэлементы необходимые для развития растений	20
2.4 Анализ существующих органических и минеральных удобрений	25
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСУШЕННОГО ИЛА	28
3.1 Разработка методики получения удобрений пролонгированного действия	28
3.2 Анализ состава отработанного ила с очистных сооружений предприятий	32
3.3 Характеристика используемого сырья для изготовления удобрения пролонгированного действия на основе высушенного ила	36
3.4 Методика проведения эксперимента	38
3.5 Расчет массовой доли используемого сырья	41
3.6 Стадии получения удобрения пролонгированного действия на основе высушенного ила	42
3.7 Доза внесения удобрений	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	49



## ВВЕДЕНИЕ

В процессах биологической очистки сточных вод образуется большое количество отработанного активного ила, который необходимо удалять из системы очистки. Следовательно, его утилизация является актуальной проблемой. Использование иловых карт в виде утилизации активного ила, приводит к накоплению солей тяжелых металлов потери земель, загрязнению почвы, а также он отрицательно сказывается на состоянии здоровья человека, животных, окружающей среды, так как ведет к распространению негативного состояния микробиологического и газового фона [5]. Решить данную проблему возможно с помощью использование отработанного ила в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Использование ила в качестве удобрения приводит к увеличению в почвах содержания необходимых для растений органических элементов таких как, азота, фосфора, других макро- и микроэлементов, также возрастает, биологическая активность почв и снижается кислотность, улучшаются режимы почв, увеличивается их влагоемкость [6].

**Цель:** переработка отработанного активного ила в эффективное удобрение, обладающего высокой агрохимической эффективностью, питательной ценностью и пролонгирующим эффектом.

### **Задачи:**

1. Провести анализ способов утилизации отработанного ила с очистных сооружений предприятий
2. Провести анализ существующих органических и минеральных удобрений
3. Разработать методику пролонгированного удобрения на основе высушенного ила

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО АКТИВНОГО ИЛА

## 1.1 Анализ образования активного ила при очистки сточных вод на предприятиях

На предприятиях нашего города действуют очистные сооружения сточных вод, в результате которых образуется большое количество отработанного ила, который необходимо удалять из системы очистки.

Типичную систему очистки сточных вод с образованием избыточного ила можем рассмотреть на примере рисунка 1.1.

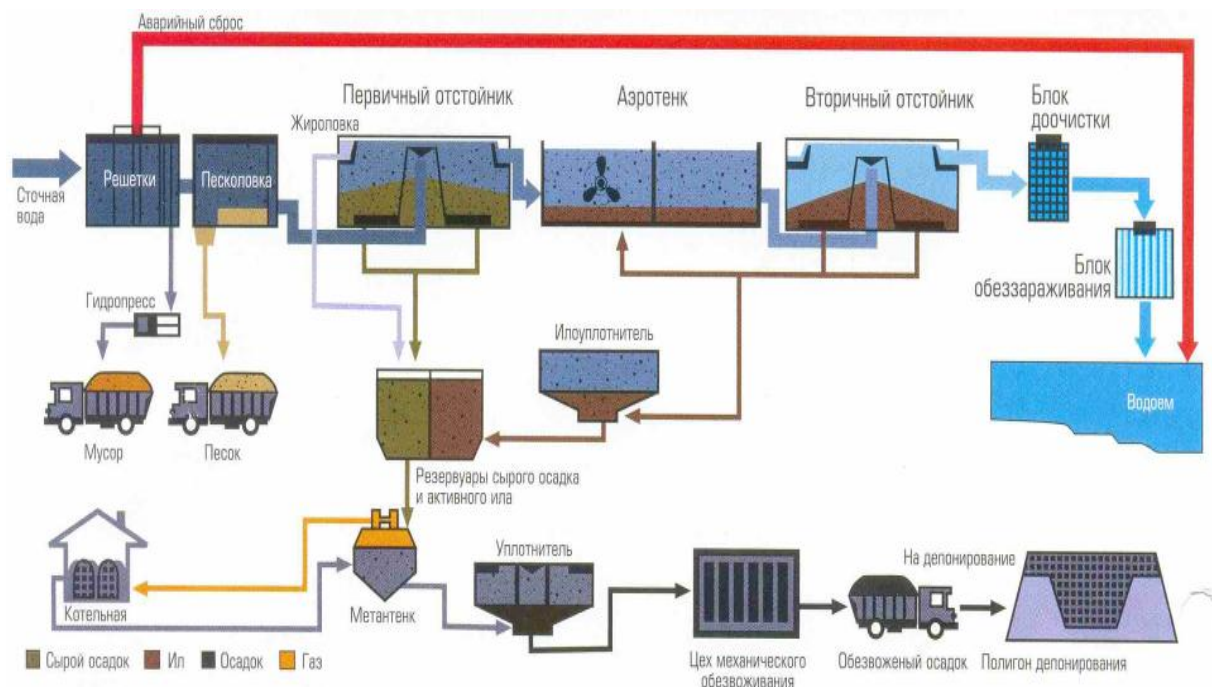


Рисунок 1.1- Типичная схема отчистки сточных вод

Биологическая очистка сточных вод начинается в аэротенках, где активный ил играет важную роль в системе очистки. Далее сточные воды поступают на вторичные отстойники, где происходит отстаивание и удаление избыточного отработанного ила [25]. Часть избыточного ила поступает обратно в аэротенки, а другая часть поступает в уплотнитель, откуда поступает в резервуар сырого осадка, после чего уплотненный ил и сырой осадок поступает в метантенки, где в течении 20-22 часов под температурой 30-36 градусов, происходит обработка осадка. Откуда одна

часть осадка с помощью насосов откачивается на иловые поля, а другая часть осадка поступает на обезвоживание, с последующей фильтрации, которая в дальнейшем попадает на иловые полигоны [28].

Отработанный ил, который скапливается на иловых картах, в процессе дальнейшего хранения начинает загнивать, образуются патогенные микроорганизмы, выделяется токсичный газ, все это пагубно влияет на агрохимическое состояние окружающей среды [51].

## **1.2 Способы утилизации отработанного активного ила**

Существуют множество способов утилизации активного ила, основные из которых являются: использование ила в качестве удобрений в сельском хозяйстве, скапливание отработанного ила на иловых площадках, сжигание и пиролиз.

*Сжигание* - процесс окисления органической части осадков до нетоксичных газов и золы. Данный процесс позволяет значительно уменьшить объем осадка и уничтожить патогенные микроорганизмы и яйца гельминтов.

Перед сжиганием ила нужно обязательно подвергнуть обезвоживанию. Так же при наличии токсичных компонентов топочный газ и зола требуют дополнительной очистки [22].

**Достоинства данного метода:** является сокращение большого объема осадка, полученный продукт после сжигания, можно использовать в качестве строительного материала.

**Недостатки данного метода:** из-за высокой влажности осадка, твердая мелкодисперсная фракция, которая обладает низкой скоростью испарения, может стать причиной забивания газоходов и теплообменных аппаратов, также при сжигании активного ила выделяется токсичный газ.

*Пиролиз* - этот метод основан на разложении органических и неорганических соединений осадка, под действием повышенной температуры, без доступа кислорода с получением топливных элементов.

**Достоинства данного метода:** Продукты пиролиза, можно использовать в производстве, стабильная работа изменения качества поступающего осадка [13].

**Недостаток данного метода:** Процесс пиролиза является пожароопасным, поэтому его использование требует особого внимания и контроля, наличие возгорающихся составляющих, что требует дополнительного контроля по безопасности использования данного метода [14].

*Депонирование* – этот метод основан на хранение ила на специализированных полигонах. Данный метод является самым распространенным методом утилизации отработанного активного ила. Активный ил поступает на иловые площадки для дальнейшего высушивания. Пребывание ила на иловых площадках снижает его влажность на 75%, его объем в результате уменьшается от 3 до 8 раз.

**Достоинства данного метода:** является простым в использовании, не энергоемкий.

**Недостатки данного метода:** являются потеря ценных земель, загрязнение атмосферы [15].

*Использование ила в качестве удобрений* - существуют различные варианты получения органического удобрения на основе отработанного ила. Активный ил при смешивании с другими веществами, оказывает хорошее действие на развитие растений [30]. При использовании активного ила в качестве удобрений нужно соблюдать требования СанПиН 2.1.7.573-96; ГОСТ Р17.4.3.07-2001.

**Достоинства данного метода:** является увеличение в почвах содержания органического вещества, азота, фосфора, других макро- и микроэлементов, также снижается кислотность почв, увеличивается их влагоемкость, улучшаются тепловой, водный и воздушный режимы почв, возрастает их биологическая активность [31-32].

**Недостатки данного метода:** необходимо контролировать содержание тяжелых металлов и токсикантов.

Проанализировав методы утилизации активного ила, можно сказать, что самым эффективным методом утилизации является получение удобрений на основе ила. Данный метод был выбран на основании того, что при использовании ила в качестве удобрения, улучшаются физические показатели почв, снижается антропогенная нагрузка на окружающую среду, прост в использовании, экономически выгоден.

### **1.3 Негативное влияние на окружающую среду иловых площадок**

Как уже было выше сказано, что использование иловых карт, является самым популярным методом утилизации отработанного ила.

Ежегодно на очистных сооружениях города образуются десятки тысяч тонн отхода, который не находит практического применения и скапливается на специализированных полигонах. Площадь таких полигонов непрерывно растет, что ведет к отчуждению большого количества ценных земель, также наличие иловых площадок негативно сказывается на состоянии окружающей среды.

На иловых площадках при различных процессах постоянно выделяются не контролируемые газы, которые в результате поступают в атмосферу. Такие газы как сернистый и углекислый газ, закись азота, метан, являются наиболее опасными. Сернистый газ обладает резким запахом. Когда часть сернистого газа фотохимического окисления попадает в атмосферу, то образует, сернистый ангидрид и с взаимодействием с атмосферной влагой образует серную кислоту, что может вызвать образование кислотных дождей. В результате кислотные осадки губительно воздействию подвергаются не только на растения, но и технические постройки. У растений, которые подверглись воздействию сернистого газа, начинается разрушение в листьях хлорофилла, в связи с этим ухудшается дыхание растений и фотосинтез, а также замедляется их

рост, в результате чего растение погибает. Одной из основных причин появления парникового эффекта, является образования в атмосфере углекислого газа. Также  $\text{CO}_2$  может вызвать глобальное потепление за счет инфракрасных лучей, поглощаемых Землей. Накопление на площадках илового осадка, внутри которого происходит разложение органических веществ, ведет к образованию метана. Образование метана в атмосфере также ведет к парниковому эффекту, так как он ведет к увеличению температуры нижних слоев. Метан в 20-25 раз оказывает большее влияние на атмосферу, чем углекислый газ. Закись азота характеризуется сладковатым запахом. Влияние оксида азота оказывается на озоновый слой. Оксиды азота также могут вызвать выпадение кислотных осадков в большей степени, чем диоксиды серы. Большое воздействие на почву оказывают тяжелые металлы, которые содержит в себе накапливаемый осадок. В накапливаемом осадке содержатся тяжелые металлы, такие как медь, никель, свинец, цинк, марганец, кадмий. Передаваясь по цепям питания из почвы в растения, оказывают токсическое воздействие на растение, человека, животных [45].

Медь - накапливается, имеет свойство накапливаться в окружающей среде, при этом повышается ее токсичность

Никель - главным механизмом токсичности является вызванное его избытком ограничение перераспределения железа от корней к верхушкам растения, вызывающий хлороз.

Свинец отрицательно влияет на биологическую деятельность в почве. Свинец имеет способность передаваться по цепям питания, накапливаясь в тканях растений.

Накопление избыточного количества цинка отрицательно влияет на многие почвенные процессы: вызывает изменение физических и физико-химических свойств почвы. Цинк подавляет жизнедеятельность

микроорганизмов, и нарушает процессы образования органического вещества в почвах [61].

Механизм токсичного воздействия марганца связан с подавлением метаболизма железа и кальция, вызывает соответствующие видимые недостатки этих элементов.

Токсичность кадмия для растений проявляется в нарушении активности ферментов торможении фотосинтеза. При повышенном содержании кадмия в почве наблюдается закономерность распределения элемента по органам, наибольшее накопление отмечается в корнях, наименьшее в генеративных и запасающих органах. Кадмий для человека более токсичен, чем для растений [62].

Передаваясь по цепям питания из почвы в растения, оказывают токсическое воздействие на растение, человека, животных.

Таким образом, проанализировав негативное влияние иловых площадок на окружающую среду, можем сказать, что для сокращения негативного воздействия иловых площадок на окружающую среду, необходимо сократить количество скапливаемого ила. Следовательно, нужно найти техническое применение отработанному илу.

## 2. АНАЛИЗ ТРЕБОВАНИЙ ПОЧВ ПРИ ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ

### 2.1 Требование к почвам

При внесении удобрений в сельскохозяйственные земли нужно учитывать состояние почвы, чтобы не получилось переизбытка какого либо элемента, так как переизбыток может негативно сказаться на развитие растений. Прежде чем воспользоваться удобрением, необходимо изучить какие макроэлементы элементы влияют в большей степени на развитие растений, а какие в меньшей. Так же нужно учитывать содержание тяжелых металлов в почве, качество питательных грунтов.

Сравнения загрязнений проводится с учетом естественных фоновых уровней при условии того, что отсутствуют ПДК или ОДК, загрязненной почвы веществами. За фоновые содержания химических элементов и соединений в почве следует принимать их концентрации в почвах ландшафтов, не подвергающихся техногенному воздействию, удаленных не менее чем на 20 - 50 км от источника выбросов (в зависимости от мощности источника). Фоновые концентрации следует рассчитывать отдельно для каждого региона. Предельно-допустимое содержание тяжелых металлов в соответствии с нормами ГОСТ Р 53381-2009 и СанПиН 2.1.7.1287-03 можем увидеть в таблице 2.1 [49].

**Таблица 2.1- Требования к почвам в сельском хозяйстве**

Наименование показателя	Значение
1	2
Массовая концентрация примесей токсичных элементов (валовое содержание и подвижные формы), в том числе отдельных элементов, мг/кг сухого вещества, не более *:	Ниже или на уровне норм, установленных Роспотребнадзором
Валовое содержание – свинца	130,0
- кадмия	2,0



**Продолжение таблицы 2.1**

1	2
- ртути	2,1
- никеля	80,0
- мышьяка	10,0
- цинка	220,0
- меди	132,0
Подвижные формы - свинца	6,0
- цинка	23,0
- меди	3,0
- никеля	4,0
- хрома (III)	6,0

В связи с соблюдением требований, установленными нормативными правовыми актами Российской Федерации питательные грунты, должны соответствовать требованиям, то есть содержание токсичных элементов, радионуклидов, пестицидов, не должно превышать определенные границы, превышать норм стандарта, и должны вырабатываться по технологической инструкции, утвержденной в установленном порядке, регламентирующей рецептуру и технологический процесс производства [11].

## **2.2 Агрохимическая характеристика почв Самарской области**

Область характеризуется значительной неоднородностью почвенного покрова, что связано с ее расположением в двух природных зонах - лесостепной и степной, каждая из которых занимает примерно половину ее территории. Почвенный покров лесостепной зоны представлен в основном выщелоченными и типичными чернозёмами (73,3% территории), среди последних значительные площади занимают остаточно-карбонатные. Относительно небольшое распространение имеют оподзоленные чернозёмы и серые лесные почвы. Основной фон почвенного покрова степной зоны образуют обыкновенные и южные чернозёмы. Южнее р. Большой Ирғиз в почвенном покрове появляются элементы сухой степи с

темнокаштановыми, преимущественно карбонатными почвами. Большинство почв (до 80%) имеют глинистый и тяжелосуглинистый механический состав. Почвы среднесуглинистого механического состава составляют около 11% территории, легкие почвы (легкосуглинистые и супесчаные) - около 7%. Преобладают малогумусные почвы (с содержанием гумуса 4-6%) - 47,9% от площади пашни области; среднегумусные (с содержанием гумуса - 6-9%) составляют 28,4%; слабогумусированные (с содержанием гумуса 2-4%) - 22,7%; микрогумусные (с содержанием гумуса 0,9-2%) выделены главным образом в районах распространения почв легкого механического состава. Тучные чернозёмы занимают 0,1% пашни. Почвенный покров Самарской области представлен на (рис 2.1): серыми лесными почвами, выщелоченными, типичными и южными черноземами, каштановыми почвами, а также солонцами и солончаками [53]. Почвенный состав представлен на рисунке 2.1.



**Рисунок 2.1 – Почвенный покров Самарской области**

От состава и количества гумуса зависят тепловой и водный режимы, агрохимические, агрофизические, биологические свойства почв. В типичных черноземах его содержится больше всего, а в светло-серых и серых почвах меньше всего.

В зависимости от гранулометрического состава почв подчиняется варьирование содержание гумуса. На всех видах почв наблюдается снижение гумуса от глин к суглинкам и супесям.

Чернозёмные почвы области незначительно отличаются по степени насыщенности основаниями динамичным агрохимическим показателям, как гидролитическая кислотность, сумма поглощенных оснований (табл. 2.2) [52].

**Таблица 2.2- Характеристика почв Самарской области**

<b>Почвы</b>	<b>Черноземы оподзоленные</b>	<b>Черноземы выщелоченные</b>	<b>Черноземы типичные</b>
Рн солевой вытяжки	5,9	6,1	6,7
Гидролитическая кислотность, мг - экв. на 100 г почвы	4,7	3,7	1,7
Сумма поглощенных оснований, мг - экв. на 100 г почвы	35,4	42,3	48,1
Емкость поглощения, мг - экв. на 100 г почвы	39,9	45,4	49,7
Степень насыщенности основаниями, %	87	93	96
Гумус, %	7,4	8,0	8,4
Общий азот, %	0,38	0,40	0,41
Валовой фосфор, %	0,19	0,19	0,22
Валовой калий, %	1,79	2,08	2,08
Гидролизуемый азот, мг/кг	81	84	134
Подвижный фосфор, мг/кг	124	114	158
Обменный калий, мг/кг	142	99	206

За последнее время наблюдается исчезновение чернозема с высоким содержанием гумуса (свыше 8 %).

Также наблюдается сокращение площади среднегумусных почв, которые содержат гумус 6–8 %, удельный вес среднегумусных почв в снизился с 31,9 до 11,7 %. Следовательно, увеличилось количество слабогумусированных почв (с 19,3 до 39,6 %).

К одним из процессов деградации почв можно отнести снижение норм внесения органических удобрений и эрозию почв. Следствием чего, ухудшаются экологические условия и пищевой режим растений.

Анализ качественного состояния земель показывает, что на территории области наблюдается деградации почвенного покрова, которая отражающаяся на продуктивности земель и вызывающая расширение ареалов проблемных и кризисных экологических ситуаций. Антропогенные воздействия на земли возрастают, их негативные последствия характеризуются дальнейшим усилением процессов эрозии, подтопления, загрязнения и захламления земель, разрушения почвенного и растительного покрова.

### **2.3 Микроэлементы необходимые для развития растений**

Для нормального роста растений, а также для их и развития требуются необходимые элементы питания. По данным исследованиям таких элементов насчитывается около 20, которые не могут быть заменены на другие, так как помогают завершить цикл развития растений.

Питательные элементы всегда делятся на макро- и микроэлементы. К макроэлементам относят те, которые содержатся в растениях в значительных количествах - это азот, водород, фосфор, кислород, калий, магний, сера, железо, углерод. К микроэлементам относятся те, которые находятся в растениях в очень незначительных количествах, но эти микроэлементы оказывают большое влияние на жизненные процессы растений – это кобальт, бор, молибден, медь, цинк, марганец, и т.д.

Много азота из почвы потребляют овощные и плодовые растения, немного меньше фосфор, калий, меньше бора, железа, серы, кальция, магния, меди, марганца, цинка и т.д. Когда растениям не хватает одного из этих элементов, оно заболевает и плохо растет, качество плодов становится хуже, и количество урожая уменьшается. По одному внешнему виду растения можно определить о нехватки какого-либо питательного элемента.

*Азот* является основным питательным элементом для всех видов растений: азот способствует образованию белков и многих других витаминов, особенно витаминов группы В. В период максимального образования и роста стеблей и листьев, растение интенсивно поглощает и усваивает азот, поэтому нехватка азота в этот период особенно сказывается на росте растений. Если растение длительное время не получает достаточного количества азота, то его окраска листьев приобретает различные тона, которые не свойственны данному растению, например, желтого оранжевого и красного цвета, листья начинают сохнуть преждевременно опадать что ограничивает образования плодов [19].

*Фосфор* необходим растениям для их быстрого развития, созревания, а также способствует повышению зимостойкости растений, стимулирует плодоношение. Растения очень чувствительны в самом раннем возрасте к недостатку фосфора, в этом момент их корневая система плохо усваивает питательные вещества. Важную роль фосфор играет при образовании плодов. Недостаток фосфора тормозит развитие растения и созревания плодов, снижается урожай и их качества [27].

*Калий* необходим для поддержания водного режима, а так же он способствует образованию сахаров, повышает морозоустойчивость и засухоустойчивость, снижает поражаемость заболеваний, при недостатки калия ухудшается развитие плодов. Улучшает развитие молодых плодов.

В результате калиевого голодания на старых листьях края буреют принимают вид обожженных листьев, появляются мелкие ржавые крапинки.

*Магний* проявляет важное значение в жизни растений так, как входит в состав хлорофиллом. Участвует в образовании плодов, действии ферментов.

Также при дефиците магния образуется хлороз, который в первую очередь проявляется на листьях, они остаются зелеными. А при остром дефиците появляется мраморность, а также скручивание и пожелтение. Даже летом листья могут начинать опадать. Низкое содержание магния характерно для почв супесчаных с повышенной кислотностью. Потребность растений в магнии усиливает внесение фосфорных и калийных, азотных удобрений. Для устранения недостатков вносят магнийсодержащие удобрения.

*Кальций* влияет на обеспечение развития корневой системы. В самых разных сроках развития растений проявляется потребность в кальции. Отсутствие кальция подавляет мобилизацию крахмал и белков и превращения их в более простые соединения, что может привести к гибели растений. На урожай и качество влияет роль кальция по оптимальному соотношению этих элементов в питательной среде, оно противоположно роли калия. Кальций не реутилизируется растениями в отличии от азота и фосфора и калия. Недостатки кальция проявляются на состоянии корневой системы, замедляется рост корней, загнивают. По внешним признаком дефицит кальция можно определить по молодым листьям их рост тормозится, появляется хлоротичная пятнистость, желтеют и преждевременно отмирают. Нехватка кальция наблюдается при выращивании культур на кислых почвах, особенно на песчаных и супесчаных. Для нормального роста растений следует вносить достаточное количество кальция при известковании.

*Сера* больше всех других содержит красноцветные семейства растений, она входит в состав горчичных и чесночных масел, витаминов и белков.

При недостатке серы ухудшается рост, и развитие растений проявляется светлой, желтоватой окраской на листьях. При недостатке растениям серы, листья не опадают, в отличие от азотного голодания. Дефицит серы удаленных от промышленных центров проявляется с большим количеством осадков. В атмосферу он попадает за счет выбросов промышленных предприятий, выпадает из атмосферы осадками [44].

Значительное количество серы поступает в почву с осадками и способствует нормальному росту и развитию растений.

*Железо* содержится в растениях в незначительных количествах. Железо может участвовать в синтезе хлорофилла, входит в состав ферментов и участвовать в дыхании и обмене веществ. При дефиците железа нарушается образование хлорофилла, в результате в различных сельскохозяйственных культурах развивается хлороз листьев, который проявляется на побегах. Также в растениях задерживается синтез ростовых веществ. На карбонатных почвах и почвах с высоким содержанием усваиваемых фосфатов, чаще всего наблюдается дефицит железа. Нехватку железа ликвидируют применением железного купороса.

*Бор* необходим для всего периода вегетации. Он увеличивает рост растений, прорастание пыльцы, количество цветков и плодов. При нехватке бора нарушается процесс созревания семян. Повышает иммунитет к вирусным заболеваниям, грибковым и бактериозным. Бор управляет ростом и развитием тканей и регулирует количество фитогормонов - ауксинов и фенолов. Нарушение плодоношения растений, оплодотворения, формирования репродуктивных органов, нарушения синтеза, превращения и передвижения углеводов - это всё происходит при недостатке бора.

При недостатке бора, прежде всего, происходит отмирание точек роста.

А также по внешним признакам дефицит бора можно определить изменением верхних листьев, то есть скручивание и опадение.

Большие дозы бора вызывают у растений общий токсикоз. При этом вызывая своеобразный ожог нижних листьев.

*Марганец* способствует увеличению содержания хлорофилла в листьях, синтезу витамина С, сахаров и улучшает отток их из листьев запасующие органы и плоды, способствует ускорению, развитию плодов, регулирует водный режим, повышает устойчивость к неблагоприятным факторам.

В питательном балансе нарушается соотношение элементов минерального питания при недостатке марганца в растениях. Хлороз листьев является характерным симптомом такого нарушения. При остром недостатке марганца у растений возможно полное отсутствие плодоношения, избыточное количество марганца токсично воздействует на кислых и сильнокислых переувлажнённых почвах.

*Медь* регулирует концентрацию ингибиторов роста растений, водный обмен, входит в состав ферментов, повышает устойчивость к морозо-, жаро- и сухоустойчивости.

Увядание растений, потеря упругости клеток, хлороз листьев, задержку роста и цветения, вызывает недостаток меди.

При недостатке меди у растений наблюдается побеление кончиков листьев, суховершинность и не свойственное в данный период роста таковых побегов.

*Цинк* играет важную роль в биосинтезе витаминов, углеродном и фосфорном обмене. При изменении температуры повышает жаро - и морозоустойчивость растений.

При дефиците цинка нарушается биосинтез витаминов, фотосинтез, задерживается образование сахарозы. Всё это влечёт за собой морфологические изменения листьев, стеблей, затормаживается рост растений. При сильном дефиците появляется суховершинность.

*Молибден* необходим растениям меньше, чем остальные элементы, такие как бор, марганец, цинк и медь. Он накапливается в развивающихся



органах растений, входит в состав ферментов, регулирующий азотный обмен, участвует в синтезе ДНК и РНК, регулирует синтез и дыхание. Доза молибдена зависит от количества применяемых азотных удобрений.

По внешним признакам дефицит молибдена сходен с азотным голоданием. Недостаток молибдена проявляется на кислых дерново-подзолистых серых, лесных, песчаных почвах, супесчаных.

Большие дозы молибдена весьма токсичны для растений.

## 2.4 Анализ существующих удобрений

На сегодняшний день существуют множество видов удобрений, которые разбиваются на разные классификации, каждая из этих удобрений имеют свои плюсы и минусы. Достоинства и недостатки можно рассмотреть в таблице 2.3

**Таблица 2.3- Достоинства и недостатки существующих удобрений**

Название	Состав по микроэлементам	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4
Навоз	В состав входят: кальций, медь, железо, марганец, магний, бор, цинк, кобальт, молибден, в разных количествах.	Навоз обогащает почву углекислотой, улучшает структуру и физические свойства почвы, количество углекислого газа в почве значительно увеличивается; создается оптимальный тепловой, водный и воздушный режим.	Его большим недостатком является то, что его частое использование может навредить приусадебному участку.
Торф	Углерод – 48-65%; Кислород – 25-45%; Водород до 7 %; Азот — 0,6-3, 8 %; Сера до 1,2%; Кремний; Кальций; Калий.	при использовании торфа в качестве удобрения дают все овощные культуры. Особенно хорошо растут земляника, картофель, щавель, помидоры, голубика	как удобрение мало ценен, практически не используется в чистом виде, так как в нем содержится азот, который малодоступен растениям. Лучше применять его в виде торфонавозного компоста
Аммиачная селитра	азот – от 26 до 34,4%; сера – от 3 до 14%.	азотное удобрение, которое хорошо	нельзя смешивать с суперфосфатом, так

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	1
		обогащает кислородом и хорошо растворяется в воде, лучше использовать для корневых подкормок (10-12 г на 1 м <sup>2</sup> ).	как удобрение начинает «мазаться» и плохо рассеивается. Аммиачная селитра подкисляет почву, на кислых почвах ее заменяют натриевой селитрой
Сульфат аммония – натрия	содержит 21% Азота и 24% Серы	один из видов удобрения, содержащим не только азот (16%), но и натрий (8%). По сути, это кристаллическая соль желтого цвета, применяется под многие растения и культуры.	Недостатком данного удобрения является постоянная подкормка, так как азот быстро впитывается в землю.
Калийная соль, хлористый калий	Калийная соль, Она содержит 30-40 % калия и сельвинит, Хлористый калий содержит, около 60 % полезного калия и примесь хлора.	Использование калийных подкормок способствует увеличению количества урожая, повышению его качества — растительность начинает лучше сопротивляться различным заболеваниям, хорошо переносит транспортировку и хранение. После применения данных удобрений наблюдается улучшение вкуса и внешнего вида урожая	Хлористый калий не используется в качестве подкормки растений, так как содержит большой процент хлора, который является токсичны для растений. Недостатком калийной соли является то, что его нельзя использовать в весенний, летней период, его использование возможно только осенью, так как в нем содержится хлор, который в период зимы из-за высокой влажности будет вымываться вместе с осадками, а калий имеет свойство быстро поглощения, и разложения
Древесная зола	CaCO <sub>3</sub> (карбонат кальция) — 17% CaSiO <sub>3</sub> (силикат кальция) — 16,5% CaSO <sub>4</sub> (сульфат кальция) — 14% CaCl <sub>2</sub> (хлорид кальция) — 12%	универсальное, доступное удобрение. Покупные калийные и фосфорные удобрения вполне можно заменить золой. Зола содержит также кальций, железо,	Недостатком является то, что при хранении может вымываться калий

**Продолжение таблицы 2.3**

1	2	3	4
	<p>КЗРО<sub>4</sub> (ортофосфат калия) — 13% MgCO<sub>3</sub> (карбонат магния) — 4% MgSiO<sub>3</sub> (силикат магния) — 4% MgSO<sub>4</sub> (сульфат магния) — 4% NaPO<sub>4</sub> (ортофосфат натрия) -15% NaCl (хлорид натрия) — 0,5 %</p>	<p>кремний, серу, она нейтрализует почвенную кислотность. Лучше всего ее вносить осенью вместе с перегноем из расчета 50-200 г на 1 м<sup>2</sup>. Удобрительное действие ее продолжается 2-2,5 года.</p>	
Карбамид	<p>большого содержания азота – около 45%</p>	<p>один из видов азотных удобрений, который широко используется при выращивании овощей, ягод и декоративных растений. В сравнении с другими азотными удобрениями, используемые в садоводстве и овощеводстве, мочевины отличается наибольшей эффективностью и довольно небольшой стоимостью</p>	<p>Недостатком является то, что продолжительность действия карбамида мала из-за быстрого растворения в воде, требует постоянного внесения.</p>

В настоящее время предложены более эффективные, концентрированные жидкие удобрения, способ получения которых основан на реакции между мочевиной и формальдегидом с получением на промежуточной стадии карбамидоформальдегидной смолы (КФС).

### **3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСУШЕННОГО ИЛА С ОЧИСНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

#### **3.1 Разработка методики получения удобрений пролонгированного действия**

В основу разработки данного удобрения, легли выше перечисленные патентные исследования.

Для разработки удобрения пролонгированного действия предложены более концентрированные жидкие удобрения, способ получения которых основан на реакции между мочевиной и формальдегидом с получением на промежуточной стадии карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Именно она обеспечивает пролонгированное, то есть контролируемое высвобождение азота в соответствии с потребностями растений. В этом инновационном подходе предполагается, что может быть сокращена потеря азота, связанная с быстрым высвобождением азотных удобрений. В то же время надо иметь в виду, что при высоком содержании твердых веществ возможно образование твёрдой фазы вследствие снижения устойчивости ЖКУ [1].

Было установлено, что использование концентрированных карбамидоформальдегидных смол с контролируемым высвобождением азота понижает температуру замерзания и выделение осадка из ЖКУ.

Синтез подобных КФС осуществляется в три стадии [2]:

I стадия – называется щелочная конденсация карбамида и формальдегида мольное соотношение, которого равна 1: 2 с целью получения метилолмочевины. Эта конденсация проходит при высоких температурах и в присутствии щелочных реагентов.

II стадия – называется кислая конденсация, которая направлена на образование метиленмочевины, перегруппировкой метиленовых групп метиленоксидных групп с одновременным преобразованием

формальдегида. Этот процесс ведется при  $pH < 7$ , по тесту смешивания реакционной смеси с водой, определяется его окончание. В качестве кислых агентов чаще всего используют сульфат аммония, хлористый аммоний, нитрат аммония.

III стадия - называется доконденсация. Для достижения требуемого мольного соотношения карбамида и формальдегида, для формирования оптимального состава смолы и содержания свободного формальдегида, вводится вторая порция карбамида.

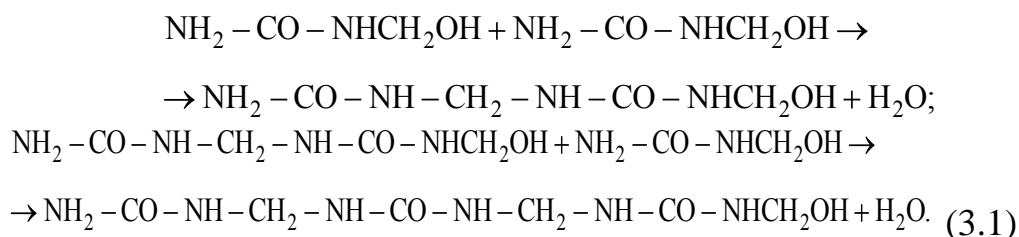
Каждая из этих стадий характеризуется температурным режимом, длительностью процесса, pH. Несоблюдение этих режимов может негативно сказаться на показателях карбамидоформальдегидной смолы, которые отвечают за клейкость или же вызвать в самом аппарате быструю желатинизацию продукта. Следует обратить внимание, что структура карбамидоформальдегидных смол, синтезированных на основе формалина, отличаются от карбамидоформальдегидного концентрата [3].

Если в случае взаимодействия формалина и карбамида образуются преимущественно моно - и диметиллолмочевины, то реакция КФ-концентрата с карбамидом при том же конечном мольном соотношении формальдегида и карбамида завершается получением смеси, в которой содержатся моно-, ди-, три - и тетраметиллолмочевины. Так как три первых метиллолмочевины уже имелись в исходном КФ-концентрате, то можно прийти к выводу, что на стадии его щелочной конденсации с карбамидом образуется в основном монометиллолмочевина.

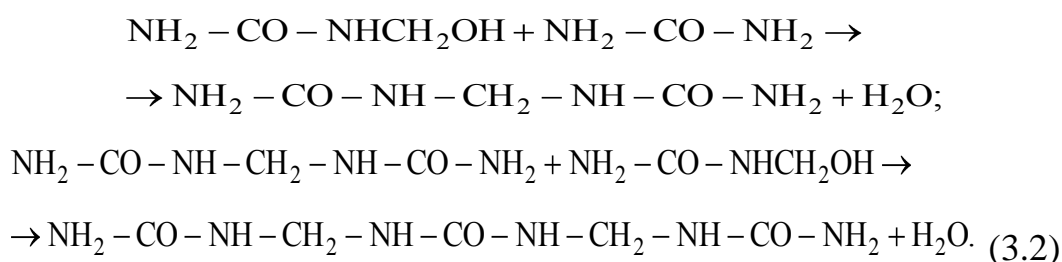
Различие во фракционном составе продуктов на основе формалина и КФ-концентрата после I - ой стадии оказывает значительное влияние на ход последующей кислой конденсации [16].

Действительно, в случае использования формалина формируются метиленмочевины линейного строения в соответствии со следующей схемой:

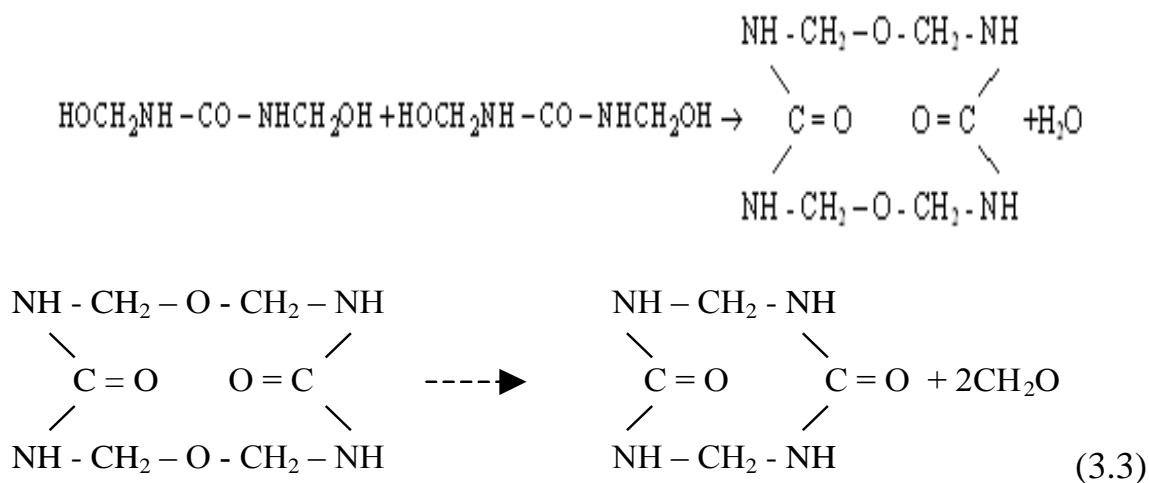
Реакция поликонденсация монометилольных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды (3.1):



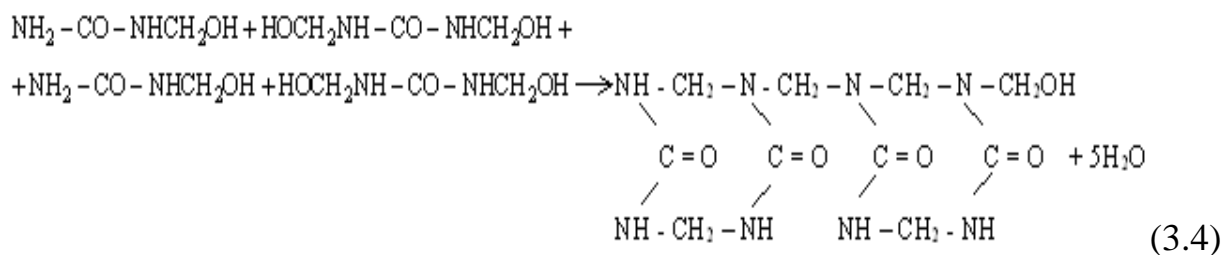
Реакция поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды (3.2):



Реакция поликонденсация диметилолмочевины с образованием диметилен-эфирных связей с выделением воды и формальдегида (3.3):

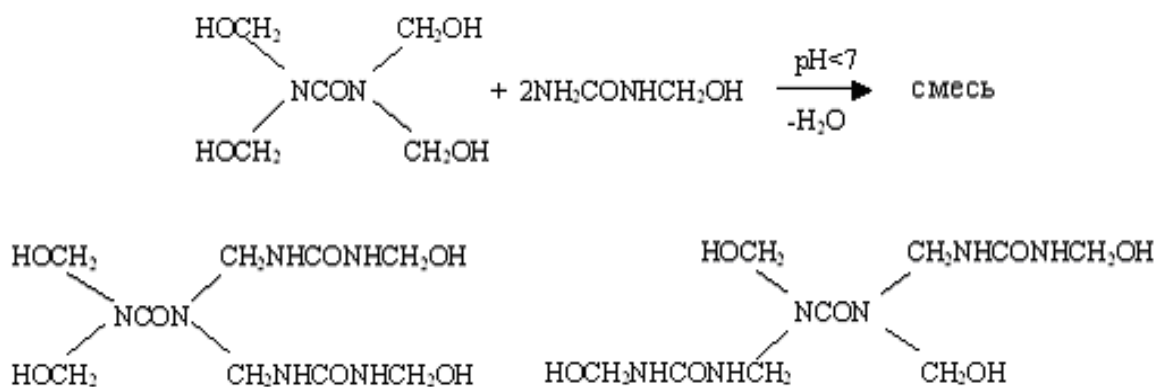
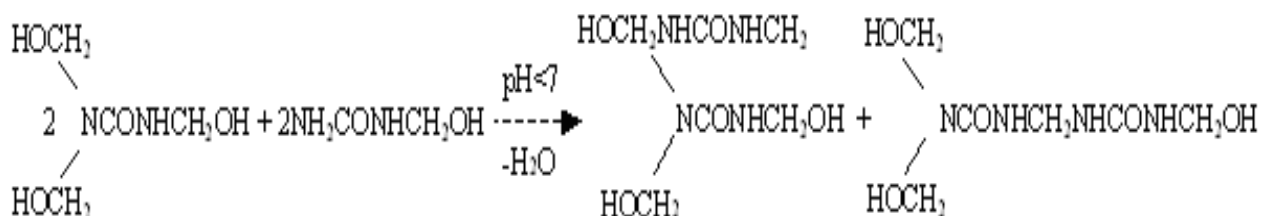


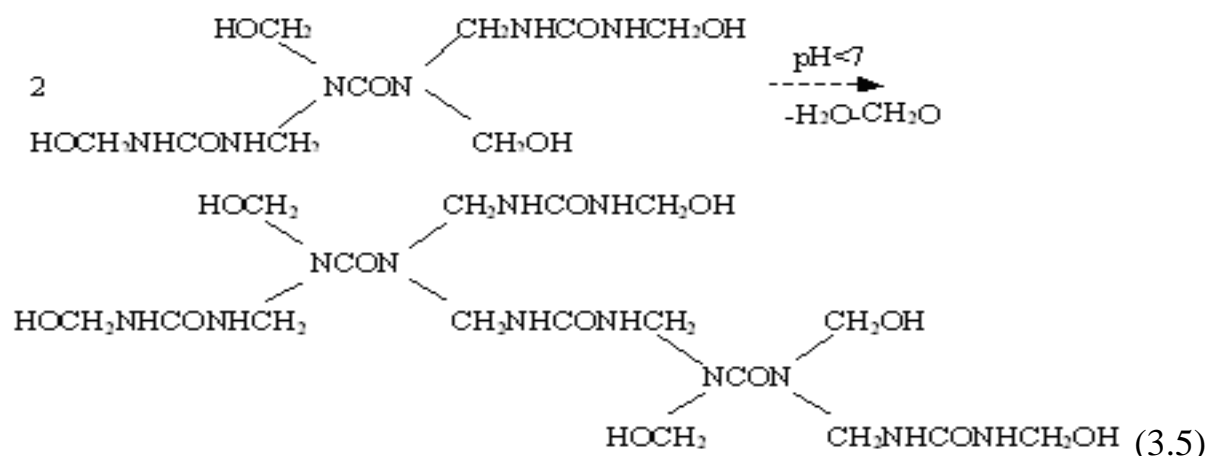
Реакция поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды (3.4):



В случае применения карбамидоформальдегидного концентрата при проведении кислой стадии конденсации образуются разветвленные структуры, имеющие ограниченную смешиваемость с водой и склонные к формированию пространственной сетки, то есть к преждевременной желатинизации.

Реакция желатинизация (3.5):





Большую реакционную способность имеет последняя разветвленная молекула, при этом она имеет меньшую длину. При стандартной методике определяется невысокая условная вязкость, несмотря на значительную средне - численную молекулярную массу «разветвленной» смолы.

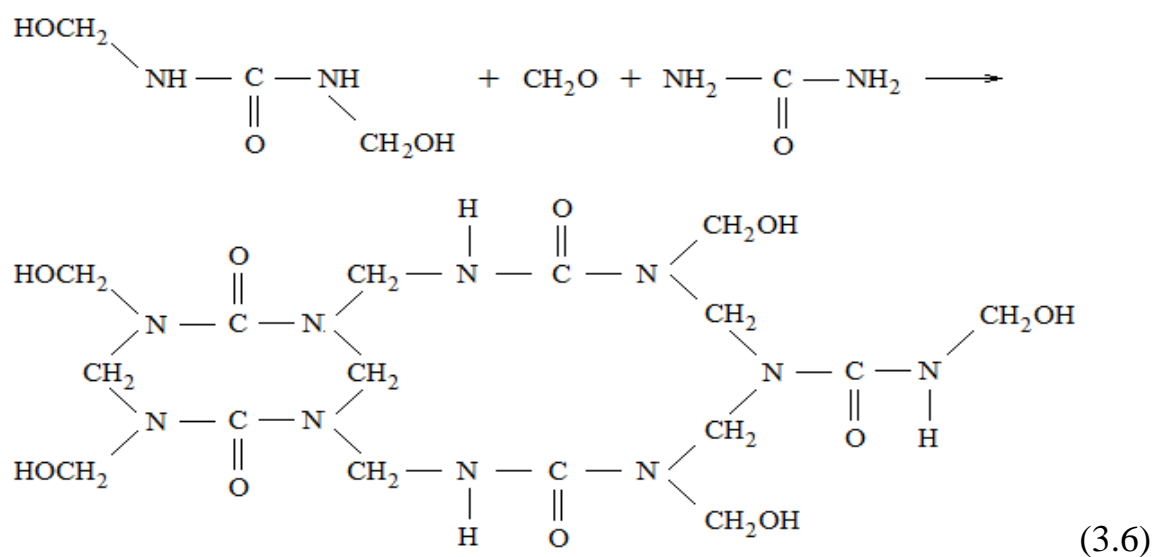
Отсюда следует, что как неподходящие явления должны рассматриваться наличие в КФ-концентрате сильно разветвленных молекул или высокая его функциональность по метилольным группам, а также формирование узлов разветвления на щелочной и кислотной стадиях получения смолы должны рассматриваться как нежелательные явления.

Чем выше мольное соотношение и ниже pH при синтезе карбаминоформальдегидного концентрата, тем больше вероятность появления узлов разветвления и ниже растворимость смолы в воде. При повышенных значениях pH синтез КФК-85 сопровождается образованием уроновых и триазиновых производных, негативно влияющих на клеящие свойства карбаминоформальдегидного связующего.

В случае пониженного мольного соотношения формальдегид: карбамид (менее 2) в карбаминоформальдегидной смоле углубление процесса поликонденсации приводит к образованию циклических структур, подтвержденных данными ЯМР-спектроскопии.



Реакция образование циклических структур (3.6):



Этому способствует образование различных водородных связей, снижающих внутреннюю энергию получаемых олигомеров.

Применение карбамидоформальдегидного концентрата позволяет синтезировать высококонцентрированные смолы, при смешении которых с аммиачной селитрой повышается содержание связанного азота в удобрении пролонгированного типа.

При добавлении в ЖКУ сульфата аммония композиция может быть переведена в твёрдое состояние, причём скорость её отверждения регулируется температурой и количеством вводимого кислого реагента (сульфата аммония). Получаемая твёрдая масса легко измельчается на дробильных машинах. Для получения чешуированного порошка может быть задействована технологическая установка, применяемая в производстве аммиачной селитры.

Указанный способ может быть распространён и на синтез твёрдых наполненных удобрений пролонгированного действия. При этом в качестве наполнителя возможно использование отработанный активный или очистных сооружений.

### 3.2 Анализ состава отработанного ила

Химический состав илового осадка, используемых для орошения, оценивается по активности ионов водорода (рН), содержанию суммы легкорастворимых солей, соотношению одно- и двухвалентных катионов, наличию основных биогенных элементов (азота, фосфора, калия), микроэлементов, органических веществ, также учитывается наличие тяжелых металлов в составе отработанного ила, он не должен превышать предельно - допустимые нормы. При использовании активного ила следует строго соблюдать принцип соответствия активного ила СанПиН 2.1.7.573-96; ГОСТ Р17.4.3.07-2001 и Типовому технологическому регламенту использования ОСВ в качестве органического удобрения [12].

**Таблица 3.1 - Агрохимические показатели осадков**

Наименование показателя	Норма	Метод определения
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	20	ГОСТ 26213
Реакция среды (рН )	5,5-8,5*	ГОСТ 26483
Массовая доля общего азота (N), % на сухое вещество, не менее	0,6	ГОСТ 26715
Массовая доля общего фосфора (Р О ), % на сухое вещество, не менее	1,5	ГОСТ 26717
* Осадки, имеющие значение реакции среды (рН вытяжки) более 8,5, могут использоваться на кислых почвах в качестве оргоиизвестковых удобрений.		

**Таблица 3.2 - Допустимое валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в осадках**

Наименование металла	Концентрация, мг/кг сухого вещества, не более, для осадков группы	
	I	II
1	2	3
Свинец (Pb)	250	500
Кадмий (Cd)	15	30
Никель (Ni)	200	400

**Продолжение таблицы 3.2**

1	2	3
Хром (Cr )	500	1000
Цинк (Zn)	1750	3500
Медь (Cu)	750	1500
Ртуть (Hg)	7,5	15
Мышьяк (As)	10	20

Также целесообразно проводить санитарно – бактериологические и санитарно – паразитологические исследования. Нормы данных показателей соответствует СанПиН 2.1.7.573-96; ГОСТ Р17.4.3.07-2001и представлены в таблице 3.3.

**Таблица 3.3 - Санитарно-бактериологические и санитарно-паразитологические показатели осадков**

Наименование показателя	Норма для осадков группы	
	I	II
Бактерии группы кишечной палочки, клеток/г осадка фактической влажности	100	1000
Патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы, клеток/г	Отсутствие	Отсутствие
Яйца геогельминтов и цисты кишечных патогенных простейших, экз./кг осадка фактической влажности, не более	Отсутствие	Отсутствие

Протокол анализа илового осадка был с предприятия ПАО «КуйбышевАзот», данные с протокола представлены в таблице 3.4.

**Таблица 3.4 – Качественный состав илового осадка и шлама первичных отстойников**

№	Наименование соединений	Результаты исследований	Единицы измерений	КД все методы исследования
	Валовое содержание			
1	2	3	4	5
1	Свинец	77,5±24,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
2	Никель	18,0±4,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
3	Хром	227,5±56,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
4	Кадмий	1,4±0,5	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
5	Медь	118,8±36,6	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
6	Цинк	256,1±64,1	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
7	Мышьяк	2,17±1,27	мг/кг	ПНДФ 16.12:2:3,17-91
8	Ртуть	1,20±0,36	мг/кг	ПНДФ 16.2:2:2:3,25
9	Калий	91,8±22,9	мг/кг	ГОСТ 2751.6-13

**Продолжение таблицы 3.4**

1	2	3	4	5
10	Фосфор	150,0-15,0	мг/кг	ПНДФ 14,1:2:4,245-0,7
11	Нитраты	6,1±1,5	мг/кг	ПНДФ 14,1:2,3-95
12	Питраты	61,2±9,2	мг/кг	ГОСТ 26488-85
13	Азот аммонийный	1400,00±140,0	мг/кг	ГОСТ 26489-85
14	Сумма углеводов	1,0±0,2	мг/кг	ПНДФ 16.1.221-98
15	pH	7,1±0,2	мг/кг	ПНДФ 16.2.2:2,133-0,7

Данный протокол показывает возможность применения данного активного ила в качестве удобрений, так как нет превышений содержания тяжелых металлов.

### 3.3 Характеристика сырья используемого для изготовления удобрения на основе высушенного ила

Показатели ГОСТов на сырьё, которое будет использоваться в эксперименте: сульфат аммония, КФК-85, карбамид, вода, сведена в таблицу 3.5 [7,9,10,13].

**Таблица 3.5 – Характеристика сырья и готовой продукции по ГОСТу**

№	Наименование сырья	Государственный стандарт	Наименование показателей	Норма
1	2	3	4	5
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	ГОСТ 10873-73	1. Внешний вид  2. Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее 3. Массовая доля воды, %, не более 4. Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более 5. Фракционный состав: массовая доля фракции размером более 0,5 мм, %, не менее 6 мм, % 6. Рассыпчатость, %	Белые или слабо-желтые кристаллы  21 0,2 0,03 80 100 100

**Продолжение таблицы 3.5**

1	2	3	4	5
			7.Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,02
2	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	ГОСТ 2081-2010	1.Молекулярный вес 2.Удельный вес при 20° кал/г*град, г/см <sup>3</sup> 3.Насыпной вес, г/см <sup>3</sup> 4.Температура плавления, °С 5.Удельная теплоёмкость при 20° кал/г*град 6.Теплота образования СО(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (тв) из элементов, ккал/г*мол 7.Теплота плавления, кал/г	60,06 1,335 0,52-0,64 132,4 0,321 79,8 57,8
3	КФК-85	ГОСТ/ТУ 2223-009-00206492	1.Массовая доля карбамида во всех формах, % мас. 2.Массовая доля карбамида во всех формах, % мас. 3.Мольное соотношение формальдегид: карбамид 4.Цвет по шкале Арна при температуре от 2 до 25 град. °С , н/б 5.Содержание уроновых производных, % мольн. ** 6.Вязкость условная по вискозиметру ВЗ-246 при 20°С, с, н/б 7.рН при t-20°С 8.Массовая доля сухого остатка, % мас, н/б** 9.Массовая доля метанола, %мас, н/б** 10.Буферная емкость, мл, н/б 11.Массовая доля метилольных групп, % масс, н/м	23,5-25,0 58,5-59,5 4,9-5,2 70 0-12 45 7,0-9,0 0,5 0,3 20 25
4	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72 изм. № 1, 2	1. Внешний вид 2. Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм <sup>3</sup> , не более 3. Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей, мг/дм <sup>3</sup> , не более 4. Массовая концентрация нитратов, мг/дм <sup>3</sup> , не более	Бесцветная жидкость 2. 5 0.02 0.2

**Продолжение таблицы 3.5**

1	2	3	4	5
			5. Массовая концентрация сульфатов, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.5
			6. Массовая концентрация хлоридов, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.02
			7. Массовая концентрация алюминия, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.05
			8. Массовая концентрация железа	
			9. Массовая концентрация кальция, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.8
			10. Массовая концентрация меди, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.02
			11. Массовая концентрация свинца, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.05
			12. Массовая концентрация цинка, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.2
			13. Массовая концентрация веществ, восстанавливающих КМnO <sub>4</sub> (0), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.08
			14. pH воды	
			15. Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	5.4-6.6 5·10 <sup>-4</sup>

### 3.4 Методика проведения эксперимента

Для проведение данного эксперимента были предоставлены химические реагенты от предприятия ОАО «ТольяттиАзот» и активный ил с предприятия ОАО «КуйбышевАзот» в качестве образца.

В круглодонную фарфоровую емкость, объемом 1000мл, мы залили КФК-85 (рис.3.1), количеством 300 г, затем мы взвесили карбамид (рис 3.2), количеством 180г, и добавили к КФК-85, после чего добавили воду, в количестве 100г, и начали тщательно перемешивать (рис 3.3) полученный раствор до полного растворения карбамида, когда карбамид растворился, мы добавили в количестве 29г сульфат аммония (рис 3.4), снова интенсивно перемешиваем, и к полученной смеси добавляем активный ил (рис 3.5) в количестве 300г, и начали перемешивать, пока смесь не станет однородной. В результате добавлении активного ила и тщательном его перемешивании, начал выделяться газ CO<sub>2</sub>, тот процесс объясняется тем, что в активном иле

присутствует около 50% дикарбоната, при взаимодействии с кислотами начал выделяться газ. Этот процесс, мы определили с помощью газовой хроматографии. После как смесь получилась однородной, мы выложили ее на полиэтиленовый пакет, для дальнейшего высыхания, спустя неделю исследуемая смесь затвердела (рис 3.6), что облегчает хранение, транспортировку и внесение в почву.

Проведя данный эксперимент, мы получили комплексное удобрение пролонгированного действия, которое мало растворим в воде и имеет длительный эффект в почве. Данное удобрение обладает простым составом, экономически выгодный способ использования, экологически безвредный, улучшает физические свойства почвы.



**Рисунок 3.1- Добавление КФК-85**



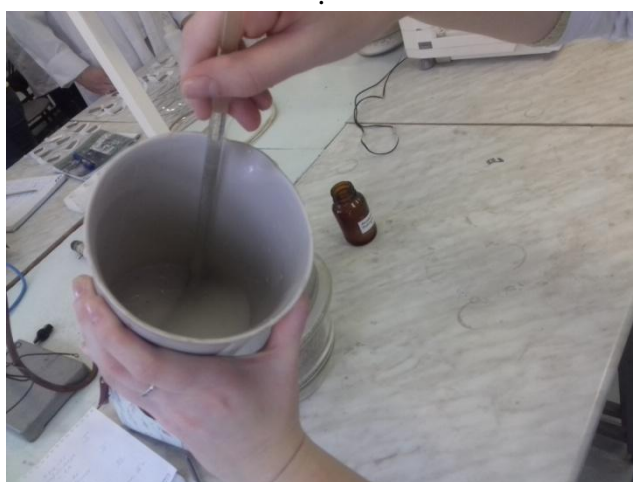
**Рисунок 3.2 – Взвешивание карбамида**



**Рисунок 3.3 - Перемешивание**



**Рисунок 3.4 – Добавление сульфат аммония**



**Рисунок 3.5 - Перемешивание**





**Рисунок 3.6 – Добавление ила**



**Рисунок 3.7- Полученное удобрение**

### **3.5 Расчет массовой доли сырья**

Массовая доля вещества рассчитываем по формуле:

$$W_{\%} = m \cdot 100\% / m(\Sigma),$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$m(\Sigma)$  – суммарная масса сырья (продуктов), г.

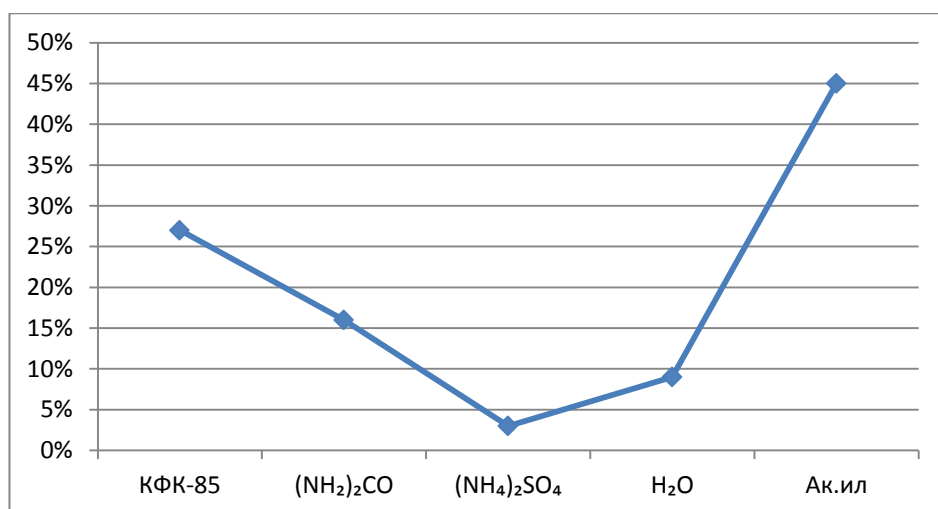
$$W(K\Phi K-85) = 300 \cdot 100\% / 1109 = 27\%$$

$$W(\text{карбамид}) = 180 \cdot 100\% / 1109 = 16\%$$

$$W(H_2O) = 100 \cdot 100\% / 1109 = 9\%$$

$$W(\text{ил}) = 500 \cdot 100\% / 1109 = 45\%$$

$$W(NH_4SO_4) = 29 \cdot 100\% / 1109 = 3\%$$



**Рисунок 3.8- График массовой доли**

Таким образом, мы выбрали оптимальное соотношение компонентов, для получения смешанного удобрения, обладающего длительным эффектом.

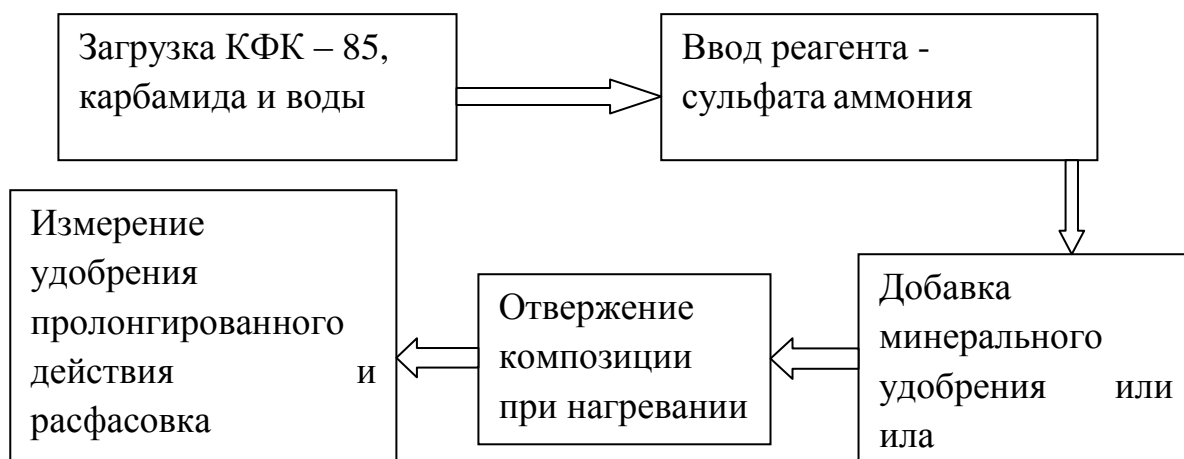
Преимуществом композиции пролонгированного действия в сравнении с минеральными удобрениями (карбамид, сульфат аммония, аммиачная селитра и др.):

- низкая растворимость в воде;
- высокая степень усвоения растениями;
- малая себестоимость получения;
- возможность переработки отходов.

### **3.6 Стадии получения удобрения пролонгированного действия**

Получение данного удобрения в промышленном масштабе можно рассмотреть на рисунке 3.9.

По данной схеме можем увидеть, что технология получения данного удобрения достаточно проста в использовании и не требует больших затрат на ее реализацию.



**Рисунок 3.9- Схема стадии получения удобрения пролонгированного действия**

### 3.7 Доза внесения удобрений

Успешный выбор оптимальных сроков и способов внесения удобрений в почву — своего рода искусство, которое обеспечит растения полезными веществами в течение всего периода их роста и развития.

Полученное в ходе эксперимента удобрение, обладает длительным эффектом, поэтому не требует частого внесения в почву, период его длительности рассчитан на сезон.

В качестве сравнения выгодного использования данного удобрения, рассмотрим дозы и период внесения существующих удобрений.

Местное внесение удобрений при корневых подкормках позволяет заделывать удобрения на нужную глубину, что дает возможность помещать их в пределах того слоя почвы, где находятся корни. Лучше всего заделывать удобрения во влажный слой почвы на глубине 15-20 см — в район активной деятельности корневой системы большинства растений. Если же их заделывать неглубоко (1-5 см) или рассыпать по поверхности без всякой заделки, полезные вещества останутся в иссушенном слое почвы и будут недоступны растениям, а потому не принесут желаемого результата.

Благодаря местному внесению удобрений, коэффициент потребления растениями азота повышается на 10-15%, фосфора — на 5-10%, калия — на 10-12%, если сравнивать с разбросным поверхностным внесением.

При местном внесении следует учитывать разницу в скорости перемещения отдельных элементов, каждый из которых перемещается из общего очага удобрений со своей скоростью. Наиболее подвижны нитраты, меньшую скорость перемещения имеют молибден, аммонийный азот и обменный калий, медленнее других перемещается фосфор.

Во многом скорость перемещения питательных элементов зависит от состава почвы, ее свойств и качества удобрений. Обычно на связанных почвах большая часть элементов питания завершает свое передвижение из очага удобрений за первые 2-3 недели. В тяжелых глинистых и суглинистых почвах процесс проходит намного медленнее, чем в легких песчаных грунтах.

На дерново-подзолистых суглинистых почвах аммонийный азот и калий перемещаются в горизонтальном и вертикальном направлениях не более чем на 6-7 см от центра очага удобрений. Нитратный азот распространяется по всему обрабатываемому слою почвы, а фосфор перемещается в радиусе всего 2-3 см от центра очага. На легких супесчаных и песчаных почвах радиус зоны распространения фосфора увеличивается до 3-4 см, а калия — до 10 см. Нитраты распространяются с той же легкостью, что и в связанных почвах.

Твердые и жидкие формы комплексных удобрений при местном локальном внесении действуют примерно одинаково. Более эффективными считаются гранулированные комплексные удобрения.

Скорость распространения элементов питания внутри слоев почвы показывает, что твердые сухие удобрения для подкормки нужно вносить несколько раньше установленного срока, чтобы они могли впитаться и своевременно добраться до корневой системы растения.

В качестве сухой органической подкормки можно использовать перегной, торф, листовую землю или птичий помет. Для введения удобрения в почву сначала снимают верхний слой земли толщиной около 1-2 см, затем равномерно распределяют питательные вещества по участку и прикрывают сверху тонким слоем снятой ранее земли.

Жидкие удобрения распространяются в почве с большей скоростью, что просто необходимо в случае срочной подкормки, ведь они намного быстрее достигнут зоны расположения корневой системы. Жидкие подкормки предпочтительнее вносить в неглубокие бороздки (5-10 см), проложенные около растения. Причем желательно сделать их как можно больше, так как тогда большее число корней будет соприкасаться с удобрением. Обычно бороздки делают по приствольному кругу вокруг растения по проекции кроны — этого бывает достаточно для большинства ягодных кустарников и овощных кустовых культур. Для плодовых деревьев делают кольцевую бороздку по границе приствольного круга и еще несколько дополнительных в самом кругу под кроной.

Определяя сроки проведения корневой подкормки, и делая выбор между сухим внесением Удобрительной смеси и использованием жидкого раствора, следует помнить о скорости распространения элементов питания внутри слоев почвы, поскольку от нее зависит, когда полезные вещества доберутся до корней. В то же время даже небольшое изменение сроков внесения того или иного удобрения может повлиять на весь ход биохимических процессов, происходящих в растениях. Таким образом, от сроков внесения удобрения зависит ускорение или замедление темпов развития растений, баланс соотношения их генеративных и вегетативных органов, а также химический состав выращиваемых культур.

Подкормку азотными удобрениями обычно проводят весной, в осенний же период их вносят очень редко и в небольших количествах. Исключение составляют глинистые и суглинистые (не песчаные) почвы, где при необходимости можно вносить азотные удобрения и осенью, но

используя только те виды, в состав которых входит азот в аммиачной форме. Для подкормок ранним летом в период активной вегетации растений в основном применяют азотные удобрения.

Калийные удобрения, содержащие хлор (хлористый калий, калийные соли), рекомендуется вносить осенью, так как за зиму он уйдет в нижние слои почвы. В весенний период проводить подобные подкормки можно только в небольших дозах в случае острой необходимости.

Не содержащие хлор калийные удобрения (калий сернокислый, древесную золу) можно вносить и осенью, и весной, а на песчаных почвах при необходимости даже летом [60].

С помощью подкормок происходит восполнение недостатка тех или иных элементов питания в почве. Для нормального развития растения нужно подкармливать систематически, не дожидаясь появления признаков голодания. Подкормки, проводимые в разные периоды развития растений, направлены на решение определенных задач:

- подкормки ранней весной необходимы для усиления роста;
- подкормки во время образования бутонов нужны для высококачественного цветения;
- подкормки в конце лета требуются для лучшего образования побегов.

Плодородие почвы определяет дозы удобрений и их, которое вносится весной. Для подкормки минеральных азотных удобрений вводится 3 - 4 г вещества на 1 м<sup>2</sup>, сульфата аммония 15-20 г на 10 л воды, аммиачной селитры 9-12 на 10 л воды. Если обнаружались признаки грибной и бактериальной инфекции, то азот не следует вводить. При азотном голодании внекорневая подкормка 0,5%-ный раствор мочевины дает быстрый эффект.

Для подкормки минеральных калийных удобрений требуется 4 г вещества на 1 м<sup>2</sup>, хлористого калия требуется 8 г на 10 л воды. Калий можно заменить на 80 г на 1 м<sup>2</sup> древесной золой. Лучшее время для калийной подкормки считается, когда начинается образование семян, луковиц,

плодов, клубней. Раствором калийной соли можно проводить внекорневую подкормку, рассчитывая 50 г на 10 л воды. Если растение испытывает фосфорное голодание перед цветением, то его можно быстро подкормить комплексным удобрением или суперфосфатом, рассчитывается 1 ст. ложка на 10 л воды. Внекорневую подкормку деревьев (опрыскивание) проводят с использованием раствора суперфосфата (50 г на 10 л воды). На кислых почвах суперфосфат лучше заменить фосфоритом.

Для быстрого оздоровления деревьев или кустарников подходит подкормка монофосфатом калия (20 г на 10 л воды). Раствором поливают приствольные круги. Подкормку, содержащую помимо фосфора и калий, растения усваивают быстро. Желательно через 2 недели подкормить растения минеральным комплексным удобрением или полуперепревшим навозом.

Кальциевые подкормки при условии нормальной кислотности почвы можно проводить сернокислым кальцием, суперфосфатом или кальциевой селитрой (1 ст. ложка на 10 л воды).

Магниевые внекорневые подкормки растений проводят после цветения раствором сернокислого магния (20 г на 10 л воды) или древесной золы. При магниевом голодании растений нужно повторить опрыскивания до 4-х раз с интервалом 10 дней. Внекорневая подкормка магнием дает большой эффект, поскольку магниевые удобрения, внесенные в почву, начнут действовать лишь через 2 года.

Дополнительные медные подкормки не требуются растениям, регулярно опрыскиваемым по весне медьсодержащими препаратами в рамках предупреждения грибковых заболеваний. Следует только обратить особое внимание на томаты, которые очень отзывчивы на внесение меди и иногда нуждаются в дополнительном количестве этого микроэлемента. Восполнить недостаток меди можно путем внесения медного купороса в форме раствора (10 г на 10 л воды).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Проанализированы способы утилизации отработанного ила, рассмотрены их достоинства и недостатки.
2. Проанализировали существующие органические и минеральные удобрения.
3. Разработана методика получения удобрений пролонгированного действия, выбрана оптимальная массовая доля компонентов КФК-85 - 27%, карбамид-16%, сульфат аммония -3 %, активный ил – 45%, вода-9%. Эти данные легли в основу экспериментальной части исследования.
4. В результате данного эксперимента было получено комплексное удобрение пролонгированного действия, которое мало растворяется в воде и имеет длительный эффект в почве.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Афанасьев, С.В., Махлай, С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2012. – 298 с.
2. Афанасьев, С.В., Махлай, В.Н., Умралиева, М.В., Сайкин, С.А. Экологически чистые смолы на основе карбамидоформальдегидного концентрата //Промышленная и экологическая безопасность как условие обеспечения качества продукции и услуг: Сб. трудов Всеросс. научно-практ. конф. 27 – 28 марта 2002. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2002. – С.153 – 154.
3. Афанасьев, С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2015. – 520с.
4. Афанасьев, С.В., Шевченко, Ю.Н., Кравцова, М.В., Карпов, М.С. Азотные удобрения пролонгированного действия / Тольяттинский Государственный Университет –2017.
5. Баранников, В.Д., Экологическая безопасность сельскохозяйственной продукции: учеб. пособие для вузов / В. Д. Баранников, Н. К. Кириллов. - Москва: Колос, С, 2005. - 351 с.
6. Борисов, В.М., Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей / [редкол.: В. М. Борисов(отв. ред.) и др.]. - Москва: Наука, 1966. - 362 с.
7. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия 2001.13с.
8. ГОСТ-Р 50595-93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. 2001.12с.
9. ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия. 2010
10. ГОСТ/ТУ 2223-009-00206492-2007 Карбамидоформальдегидный концентрат КФК-85.Технические условия. 2007.

11. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. 2001.14с
12. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. 2001.17с.
13. ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия 2001.18с
14. ГОСТ-Р 50595-93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. 2001.12с.
15. Данилович, Д.А., Козлов, М.Н., Богарова, И.Н., Дворецкая, И.С. Сравнительная оценка методов обеззараживания сточных вод / Вода и экология. Проблемы и решения. – 2002,- №1. – С. 41-48.
16. Доронин, Ю.Г., Мирошниченко, С.Н., Свиткина, М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 224 с.
17. Другов, Ю. С., Мониторинг органических загрязнений природной среды: 500 методик: практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. - 2-е изд., доп. и перераб. - Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 893 с.
18. Кацнельсон, М. Ю., Полимерные материалы: свойства и применение: справочник / М. Ю. Кацнельсон, Г. А. Балаев. - Ленинград: Химия, 2002. - 315 с.
19. Клевке, В. А., Технология азотных удобрений / В. А. Клевке, Н. Н. Поляков, Л. Арсеньева. - Москва: Госхимиздат, 1956. - 285 с.
20. Кононов, А. В., Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова; под ред. А. В. Кононова. - Москва: Химия, 2008. - 319 с.
21. Кротов, В.Г. Справочник ПДК. - М.: АСВ, 2004 – 704 с
22. Ксенофонтов, Б.С., Проблемы очистки воды / Б.С. Ксенофонтов. М.: Знание, 2011. – 140 с.

23. Колесников, С. И., Экологические основы природопользования : учеб. для студ. сред. проф. образования / С. И. Колесников. - 2-е изд. ; Гриф МО. - Москва: Дашков: Академцентр, 2010. - 303 с.
24. Мельников, Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е.Я. Мельников, [и др.]. – М.: Химия, 2003. - 202 с.
25. Несмеянов, А. Н., Наметкин, С. С. Химическая энциклопедия. В 5-ти томах / Несмеянов, А. Н. [и др.] - М.: Советская энциклопедия, 2008, Т.1. - С. 155.
26. Панов, В. П., Теоретические основы защиты окружающей среды : учеб. пособие для вузов / В. П. Панов, Ю. А. Нифонтов, А. В. Панин. - Гриф УМО. - Москва: Академия, 2008. - 314 с.
27. Перетрухина А. Т., Микробиология сырья и продуктов водного происхождения : учеб. для вузов / А. Т. Перетрухина, - Гриф МО. - Санкт-Петербург: ГИОРД, 2005. - 318с.
28. Полиевский, С. А., Общая и специальная гигиена : учеб. для вузов / С. А. Полиевский. - Гриф УМО. - Москва: Академия, 2009. - 298 с.
29. Позин, М. Е., Технология минеральных солей: (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 1 / М. Е. Позин: Химия, 2004. – 1254с.
30. Рыжова, Н. А., Почва - живая земля: [Блок занятий " Почва"] / Н. А. Рыжова. - Москва: Карапуз-Дидактика, 2005. - 125 с.
31. Садовникова, Л.К., Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: учеб. пособие для вузов / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. - Изд. 4-е, стер; гриф МО. - Москва : Высш. шк., 2008. - 333с.
32. Сапега, В.А., Практикум по экологии : учеб. пособие для вузов / В. А. Сапега. - Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 2002. - 143 с.

33. СанПиН 2.1.7.573-96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. М.: Изд-во стандартов, 2002. – 27 с.
34. СанПиН 2.1.7.1287-03 Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. М.: Изд-во стандартов, 2003. – 16 с.
35. Феклин, В. И., Экологические проблемы литосферы и гидросферы : [монография] / В. И. Феклин ; РАЕН ; ТГУ. - Санкт-Петербург: С.Т.-Вест, 2003. - 459 с.
36. Яковлев, С.В., Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. для вузов по спец. "Водоснабжение и водоотведение" / С. В. Яковлев [и др.]. - Москва: Стройиздат, 2006. - 591 с.
37. Пат. 2505510 (2008) DE. Смесь для обработки удобрений, содержащих мочевины / Виссемайер, А., [и др.]. – 2008.
38. Пат. 2457666 (2012) РФ. Способ получения кормовых культур и медленнорастворимое азотное удобрение для его получения / Сабиров, А.М., [и др.]. – 2012.
39. Пат. 2275235(2006) РФ. Способ обработки гранулированных удобрений / Чеблаков, Н. В., [и др.].- 2006.
40. Пат. 2230719 (2004) РФ. Вспененное карбамидоформальдегидное удобрение и его способ получения / Мелкозеров, В.М., [и др.]. – 2004.
41. Пат. 2497338 (2013) РФ. Способ подготовки вспененного карбамидоформальдегидного удобрения к внесению под вспашку /. Жезмер, В.Б., [и др.].- 2013
42. Пат. 2505561(2014) DE. Способ некондиционной полимеризованной карбамидоформальдегидной смолы с помощью компостирования / Брашайко, А. А. – 2014.
43. Пат. 2097367(1997) РФ. Способ получения медленнодействующих удобрений / Иоганов, К.М., [и др.].- 1998.
44. Пат. 2144012(2000) FI . Способ получения удобрений / Лухтала, Я., [и др.].- 2000.

45. Пат. 2082700 (1998) UA. Утилизация активного ила /. Плуги, А.Н.,[и др.] -1988.
46. Пат 2223236 (2004) РФ. Способ утилизации активного ила с нефтяных предприятий / Трубникова, Л.И.,[и др.] -2004.
47. Kon, R., activated sludge. – М.: Independent publishing, 2013.-156 с.
48. Longong, Th., Wastewater treatment / the New magazine for 2013. – 43 с.
49. Paal, L. I., Carr, J. J., Mulder, H. A., Repin, B. N., Reference poochandi natural and waste waters. – М.: Higher. School, 2005. – 336с.
50. Patton, V., Architectural materials ,Construction Materials: [monograph] / V. Patton пер. с англ. Г. М. Айрапетовой; под ред. Д. П. Айрапетова, В. Е. Байера. - Москва: Стройиздат, 1981. - 278 с
51. Ricklefs,R., fundamentals of General ecology, The Economy of Nature / R. Ricklefs; пер. с англ. Н. О. Фоминой; под ред. Н. Н. Карташева. - Москва: Мир, 1979. - 424 с.
52. URL:<http://ecopassport.samregion.ru>: Экологический паспорт Самарской области.
- 53.URL:<http://историческая-самара.рф/каталог/самарская-природа/природная-зональность/самарские-почвы.html>: Самарские почвы.
54. URL: <http://ecoenergo.com.ua/articles-17.html>: Активный ил. Биологическая очистка.
55. URL: <http://www.studfiles.ru/preview/3535559/page:3/>: Активный ил и аэробная очистка сточных вод.
56. URL: <http://ru-ecology.info/term/4252/>: Избыточный активный ил.
57. URL: <http://sbm-vologda.ru/stati/il-kak-udobrenie-ili-kak-prigotovit-kompost/>: Ил в качестве удобрения.
58. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/246/2463281.html>: Способ получения удобрения из активного ила.
59. URL: <http://mastrerkon.ru/aktivnyjj-il>: Активный ил. Аэрация, питание активного ила.

60. URL: [http://sabluna.com/udorenija\\_pochvy\\_sistema.php](http://sabluna.com/udorenija_pochvy_sistema.php): Система удобрения почвы. Внесение и дозы удобрений.

61. URL: <http://www.fmx.ru/bezopasnost.html>: Воздействие тяжелых металлов на человека.

62. URL: <http://agacy.pf.>: Воздействие тяжелых металлов на окружающую среду.