

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Разработка ресурсосберегающей технологии получения
удобрений пролонгированного действия

Студент

М.С. Карпов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

С.В. Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель

программы

к.х.н., д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2018г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Теоретический анализ производства минеральных удобрений	8
1.1 Минеральное питание растений	8
1.2 Минеральные удобрения	14
1.3 Сырье для производства минеральных удобрений	21
1.4 Нетрадиционное сырье, применяемое в качестве добавок при производстве удобрений	22
Вывод по 1 главе	25
Глава 2. Применение ила с очистных сооружений в качестве композиционной добавки при производстве удобрений	27
2.1 Теоретические основы проблемы накопления илового осадка сточных вод	27
2.2 Исследование ила с очистных сооружений «Копань» Северного промышленного узла города Тольятти	37
2.3 Использование ила с очистных сооружений в качестве композиционной добавки при производстве удобрений	46
Вывод по 2 главе	47
Глава 3. Постановка эксперимента по разработке удобрений пролонгированного действия	49
3.1 Теоретические основы синтеза карбамидоформальдегидных смол с использованием карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85	49
3.2 Технологические приемы синтеза наполненных удобрений пролонгированного действия	58
Вывод по 3 главе	62
Заключение	63
Список использованных источников	65

Введение

Для полного жизнеобеспечения продуктами питания при их оптимальной сбалансированности на каждого жителя страны необходимо производить примерно 1 тонну зерна. Данный показатель в России в 2016 г составил 0,8 тонн в пересчете на человека (было собрано около 120 миллионов тонн зерна с площади 130 миллионов гектар). Несмотря на то, что по валовому производству зерновых культур Российская Федерация входит в десятку самых хлебных держав мира, средняя урожайность относительно низка и в 2016 г. составила 26 центнеров с гектара, в то время как в Нидерландах этот показатель составляет 90 центнеров с гектара, в Германии 75 центнеров с гектара, в Китае 50 центнеров с гектара).

Высокая урожайность в первую очередь достигается благодаря применению высоких доз минеральных удобрений. В странах Евросоюза этот показатель составляет около 120 кг на 1 га, в то время как в России всего 40-50 кг на га или в пересчете на питательные вещества, такие как азот, фосфор и калий (NPK), – всего 15-20 килограмм на га. В СССР этот показатель достиг максимума в 1988 году и составил 300 кг на га [29, 48, 49].

Общеизвестный факт, что для роста и развития всех растений требуется целый комплекс различных питательных элементов в усвояемой форме и наиболее важными из них являются азот (N), фосфор (P_2O_5), калий (K_2O). Полностью восполнить недостающие питательные элементы может только применение различных органических и минеральных удобрений [6].

К минеральным удобрениям – относятся соединения, в основном - соли, которые содержат элементы для питания растений и способствующие увеличению урожайности различных культур. Наличие в почве минерального питания сильно влияет на развитие растений и при отсутствии или недостатке элементов питания рост растений резко снижается, размер листьев и стеблей становится мелким и тонкими, уменьшается способность к формированию и развитию зерен и плодов [35].

Качество и объем урожая зависят не только от вида элементов питательных веществ, но и других различных показателей (их количество, способности к растворению и т.д.), не менее важным показателем является также и качественный состав почвы, к таким показателям можно отнести кислотность, гранулометрический состав, содержание глинистых минералов, способность удерживать влагу и множество других. [32].

Основную долю вносимых удобрений составляют азотные удобрения 50% (фосфорные и калийные – по 25-30 %) [50].

Проблема промышленного изготовления различных минеральных удобрений на сегодняшний день заключается в том, что большая часть существующих технологий ориентированы на применение высококачественного минерального сырья, кроме того, они достаточно сложны, требуют большого количества затрат на ресурсы и энергию при производстве, требуют использования дорогих реагентов. Среди основных проблем, возникающих при использовании минеральных удобрений, являются следующие: азотные удобрения из-за физиологической кислотности подкисляют почву (50 % пахотных площадей страны – закисленные); фосфорные (а также и азотные) приводят к эвтрофикации водоемов, хлорные калийные удобрения существенно снижают качество урожая, несмотря на то, что происходит увеличение урожайности.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что необходимо продолжать исследования физико-химических закономерностей технологии получения минеральных удобрений с улучшенными показателями на основе нетрадиционного низкокачественного минерального сырья с использованием отходов различных производств.

Актуальность исследований в области производства минеральных удобрений заключается в том, что на фоне непрерывного истощения источников высококачественного минерального сырья необходимо осуществлять поиск инновационных технологий получения комплексных минеральных удобрений с оптимальным соотношением NPK и улучшенными

физико-химическими свойствами с применением нетрадиционного природного сырья и отходов различных производств.

Одним из основных аспектов при разработке удобрений является – экологичность. И с этой точки зрения удобрения не могут оказывать негативного воздействия на окружающую среду.

Проблематика разрабатываемых технологий производства новых удобрений обусловлена тем, что процессы переработки низкокачественных образцов сырья на конечные удобрения даже по существующим технологиям усложняются в значительной степени в связи с присутствием в сырье большого количества разнообразных примесей, каждая из которых может влиять как на технологию, так и на свойства конечного продукта (даже при получении удовлетворительных по физико-химическим свойствам удобрений в процессе использования их при возделывании сельскохозяйственных культур остаточные примеси могут оказать существенное отрицательное воздействие как на урожай, так и на качество производимой продукции).

В связи с этим, совокупность нерешенных проблем в области получения однокомпонентных и комплексных минеральных удобрений на основе низкокачественного природного сырья с использованием различных промышленных отходов послужила основой для определения цели и постановки задач исследования.

Цель работы: разработка комплексного минерального удобрения пролонгированного действия с использованием в качестве добавки осадочные породы (иловые отложения) с очистных сооружений Северного промышленного узла городского округа Тольятти, а также оценка его агрохимической эффективности в вегетационных опытах.

Для достижения указанной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

1. Обосновать выбор илового осадка в качестве нетрадиционного сырья для использования в качестве компонента при изготовлении новых

продолгованных комплексных минеральных удобрений с улучшенными физико-химическими свойствами;

2. Разработать физико-химические основы переработки основных промышленных азотных удобрений, таких как карбамид, аммиачная селитра и их смеси на продолгованные азотные - карбамидоформальдегидные удобрения и комплексные удобрения;

3. Оценить влияние разрабатываемых удобрений на развитие растений в вегетационных опытах на различных типах почв с целью изучения скорости их растворения, одновременно оценивая качество урожая, а также определить экономическую эффективность разрабатываемых удобрений.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан новый подход к получению продолгованных комплексных минеральных удобрений, базирующийся на затворении быстрорастворимых азотных удобрений;

2. Установлены основные параметры, оказывающие влияние на скорость растворения продолгованных азотных и комплексных азотсодержащих удобрений.: соотношение компонентов [Карбамид (Кмд): Карбамидо-формальдегидный концентрат (КФК): Сульфат-аммония (СА); Кмд: КФК: СА: Аммофоск (Ам) и др.].;

3. Впервые изучено влияние новых видов предлагаемых удобрений на развитие и рост растений;

4. Изучен новый способ переработки иловых осадков с очистных сооружений.

Практическая значимость и результаты испытаний.

– реализован новый универсальный способ получения продолгованных комплексных минеральных удобрений с помощью затворения быстрорастворимых азотсодержащих удобрений карбамидо - формальдегидным концентратом, который в свою очередь, является

регулятором скорости растворения гранул и данный подход позволил получить пролонгированную, гранулированную композицию;

– разработан новый способ переработки иловых отложений с очистных сооружений.

Предлагаемые технологии позволят расширить ассортимент сырья для получения новых минеральных удобрений за счет вовлечения в переработку нетрадиционного сырья – ила с очистных сооружений. Изготовление и применение в перспективе новых удобрений с улучшенными физико-химическими свойствами позволит уменьшить загрязнение окружающей среды, по таким показателям как окисление почв, эвтрофикация водоемов и т.д.

Достоверность экспериментальных данных обеспечена использованием современного лабораторного оборудования и физико-химических методов исследований в соответствующих специализированных сертифицированных лабораториях. Результаты проведенных экспериментов не противоречат результатам других исследователей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование инновационного подхода для производства пролонгированных многокомпонентных комплексных минеральных удобрений, основывающегося на затворении быстрорастворимых азотных удобрений, компонентами которого являются также элементами питания растений;

2. Обоснование параметров, регулирующих скорость растворения пролонгированных азотных и комплексных азотсодержащих удобрений;

3. Обоснование основных показателей качества вышеперечисленных удобрений и критические значения соотношений, обеспечивающие получение удобрений с улучшенными физико-химическими свойствами;

4. Обоснование нового способа переработки таких отходов, как ил с очистных сооружений некоторых производств и городских очистных сооружений, с получением азотных удобрений пролонгированного действия.

Глава 1. Теоретический анализ производства минеральных удобрений

При возделывании сельскохозяйственных культур для увеличения их урожайности и повышения качества производимой продукции необходим комплексный подход к изучению системы «удобрение-почва-растение».

Питание растений (обмен питательными веществами между растением и окружающей средой) обычно условно подразделяется на воздушное и корневое, при этом преимущественно больше внимания уделяется исследованию корневого питания (для определения разности между приходом и расходом NPK в почве) [11, 64].

1.1 Минеральное питание растений

Для роста и развития, кроме углерода, водорода и кислорода (которые растение получает с воздухом и водой), растениям необходимы еще 3 основных элемента питания – азот (N), фосфор (P_2O_5) и калий (K_2O) – так называемые макроэлементы. Элементы, потребность в которых лишь немного меньше, чем основных элементов питания (Mg, Ca, S), их называют еще мезо-элементами, и микроэлементы необходимые для развития растений лишь в небольших количествах (всего в растениях обнаружено более 70 элементов) [2]. Элементы, образующие в процессе фотосинтеза органические вещества, называются органогенными, а элементы, остающиеся при сжигании растений (K, Ca, Na примерно 5 % массы сухого вещества растений) – зольными [2, 6, 64].

Если не осуществлять внесение элементов питания в почву со временем она истощается, что непосредственно приводит к уменьшению урожая. Применение удобрений – наиболее быстрый способ для восстановления плодородия почвы (т.к. естественное восстановление происходит слишком долго).

Минеральное питание является одним из главных регулируемых факторов, который применяют для регулирования роста и управлением развитием растений с целью получения высокого урожая, конкурентно-способного качества (регуляция других факторов роста, такие как свет, тепло и влага – широко применяется в защищенном грунте). Исходя из практики в сельскохозяйственном производстве наиболее сбалансированное питание культур достигается при применении удобрений, известкования и гипсования почвы. Одна из важнейших проблем агрохимии – решение вопросов управления продуктивностью растений и качеством получаемой продукции, путем обеспечения оптимального уровня минерального питания в течение всей вегетации. Для сбалансированного питания растений для получения максимального количества высококачественной сельскохозяйственной продукции, особенно большое значение имеет строго дифференцированный подход к применению удобрений, с учетом имеющихся в почве доступных форм элементов и других почвенно-климатических факторов, не забывая про особенности питания различных культур.

Азот распространен в природе преимущественно в атмосфере, его доля составляет примерно 78%, в земной коре его содержание достаточно низкое – 0,023 %. В пахотном слое (0-25 см) разных почв содержится 0,05-0,5 % азота, который представлен труднодоступными для растений органическими соединениями (90-95 %) и необменно-поглощенными NH_4^+ -ионами (3-5 %), а легкоусвояемые обменно-поглощенный NH_4^+ - и NO_3^- -ионы составляют лишь 1 % [2, 6, 50].

Роль азота в жизнедеятельности растений очень важна. Он входит в состав белка и хлорофилла, необходимого для построения живой клетки (доля азота в белках 15-18 %, содержание в составе сухого вещества растений – 2-3 %).

Азотное питание осуществляется в основном за счет связанного азота и нормальное обеспечение растений азотом определяется скоростью минерализации азотистых органических веществ, которая состоит из

следующих процессов: аммонификацию (распад белков и гуминовых веществ до NH_3); нитрификацию - окисление аммиачных солей до NO_2^- и NO_3^- ; биологическую денитрификацию - восстановление NO_3^- до оксидов азота и N_2 ; биологическую хемоденитрификацию - восстановление NO_3^- до N_2 без участия микроорганизмов.

Нитратный азот в питании растений несет доминирующую роль и его восстановление до аммиака – это необходимый процесс обмена веществ растений (процесс зависит от обеспеченности растений молибденом и железом, т.к. их недостаток приводит к избытку NO_3^- в растениях).

Земельные ресурсы нашей страны обеспечены азотом неравномерно и в целом недостаточно. Запасы минерального и общего азота в почвах постоянно меняются: несмотря на это, на необрабатываемых почвах возможно даже накопление азота, в то время как на пахотных почвах его содержание постепенно уменьшается (в полевых условиях азот усваивается лишь на 50-70%, остальное затворяется в почве в составе трудногидролизующих гумусовых веществ).

Азотное голодание приводит к таким явлениям как - торможение развития растений (осыпание плодов, отставание в росте, небольшие размеры плодов), избыток азота (при условиях недостатка воды и калия в почве) также приводит к отставанию в развитии растений (из-за накопления в растениях большого количества не переработанного аммиака).

Фосфор присутствует в земной коре также в относительно небольших количествах – 0,08 % (200 фосфатных минералов), однако огромное его количество в виде PO_4^{3-} содержится в морской воде – $9,8 \cdot 10^{10}$ т (0,07 мг/л) [2, 6, 7].

Фосфор в жизнедеятельности растений так же несет очень важные функции, обычно его количество в растениях в 2-3 раза меньше (содержится в виде органических – до 90 % и минеральных соединений). В обменах веществ в растениях часть поступившего неорганического фосфора начинает преобразовываться уже в корнях, превращаясь в органическую форму.

Нехватка фосфора приводит к торможению развития растений, особенно на начальных этапах роста, что приводит к слабому развитию корневой системы, ухудшается снабжение растений влагой и питательными элементами. Избыток фосфора также нежелателен, это приводит к цинковому голоданию. В связи с тем, что круговорот фосфора в природе отсутствует, он поступает в почву лишь с фосфорными удобрениями.

Калий находится в земной коре в количестве 2,6 %, в различных типах почв его содержание составляет 1-2,6 % (больше азота в 5-50 раз и фосфора – в 8-40 раз). Ежегодно в моря попадает огромная масса калия (около $8,4 \cdot 10^7$ т, концентрация $СК^+ 0,003$ %). В почве основная часть калия находится в виде всевозможных подвижных форм. В составе кристаллической решетки минералов; в виде коллоидных частиц в обменном и поглощенном состоянии; в почвенном растворе в виде карбонатов и хлоридов (наиболее доступная форма) [2, 6, 11].

Калий в жизнедеятельности растений играет очень важную – в первую очередь он поддерживает необходимый водный баланс в клетках растения (содержание калия в зерне достигает 0,4-1,5 %, в соломе – 0,9-1,6 %). Правильное калийное питание растений приводит к повышению урожая и его качества (особенно у овощных и плодово-ягодных культур, а также у волокнообразующих растений), оказывает положительное воздействие на прочность стеблей и устойчивость растений к полеганию, увеличивает всхожесть зерна и стойкость растений к различным заболеваниям.

Мезоэлементы, вместе с макроэлементами, относительно немногочисленны (это в первую очередь Mg, Ca, S и некоторые другие) [26, 31, 36].

Магний находится в земной коре в количестве 2,1 % (6 место по распространенности) и встречается только в виде соединений (около 200 минералов): карбонатов ($MgCO_3$, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$), силикатов (оливин – $(Mg,Fe)_2SiO_4$, форстерит – Mg_2SiO_4), хлоридов ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) и т.д. Огромное количество магния содержится в морской воде, содержание его в

почве находится в пределах 0,5-5 г/кг (необменный – до 90 %, обменный 5 %, растворимый 1 %).

Магний играет большую роль в жизнедеятельности растений – в первую очередь он входит в состав хлорофилла – до 2 % (отвечающего за фотосинтез в растениях) и других органических соединений. В растительном организме все процессы, где происходят передача химической энергии и ее накопление (гликолиз, фотосинтез, дыхание, образование различных веществ, азотный обмен), непосредственно связаны с магнием. Магний в растениях выполняет роль «носителя фосфора», при этом оказывает положительное влияние на транспорт и усвоение фосфора [33].

Нехватка магния, при пороговом значении – 2 мг/г сухого вещества, негативно сказывается на развитии растений (признаки магниевого голодания очень схожи с калийным голоданием: рост листьев замедляется, и они преждевременно опадают; у овощей происходит формирование мелких плодов; у деревьев плодовых культур плоды созревают медленнее чем обычно и непригодны к хранению). Избыток магния оказывает негативное влияние на усвоение растениями других элементов питания, например азота.

Магний поступает в почву с различными удобрениями. Средний вынос магния в результате выщелачивания составляет примерно 2-30 кг/га в год.

Сера присутствует в земной коре также в достаточно большом количестве, часто встречается в свободном виде (примесь при добыче природного газа) и различных соединений (преимущественно сульфаты – $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и т.д.), а в почве она имеет предрасположенность к накапливанию (из-за относительно малого выноса с урожаем) по мере внесения минеральных удобрений.

Роль серы в жизнедеятельности растений также достаточно огромна – во - первых она является одним из составляющих белков (в тканях растений примерно равна количеству фосфора), усиливает процесс дыхания, принимает участие в общих процессах ионного равновесия в клетках растений, а также входит в состав растительных масел.

В основном сера поступает в почву из атмосферы в количестве 5-40 кг на 1 га в год, а также с удобрениями в больших количествах, а значит и содержание ее в почве достаточно большое и дополнительного внесения в почву серных удобрений не требуется.

Кальций находится в земной коре в количестве примерно 2,9 % (5 место по распространенности после O, Si, Al и Fe) и встречается только в виде соединений (386 минералов): карбонатов (известняк, мел, мрамор, доломит), сульфатов (CaSO_4), силикатов (анортит) и др. Огромное количество кальция содержится в морской воде (около $5,5 \cdot 10^{16}$ т, Ca 0,4 г/л). Содержание кальция в зонах с влажным климатом достаточно низкое (из-за быстрого вымывания его из почвы), а в зонах с засушливым климатом, таких как солончаки, он накапливается в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кальций систематически вымывается, вследствие чего почва подкисляется, поэтому на кислых дерново-подзолистых почвах кальций применяют для известкования.

Роль кальция в жизнедеятельности растительных организмов – образование скелета (в некоторых организмах содержание достигает до 38 %, у человека оставляет 2 %), в растениях он играет важную роль в регулировании многих процессов обмена веществ: способствует поглощению растениями важных элементов питания, регулирует водный баланс, влияет на доступность растениям ряда макро- и микроэлементов, ослабляет негативное действие ионов H^+ и Al^{3+} (нарушающий углеводный, белковый и фосфатный обмен растений) и т.д.

Недостаток кальция в почве приводит к увеличению кислотности почвенного раствора, что в свою очередь приводит к ухудшению роста корней, снижается устойчивость и конкурентная способность растений сопротивляться вредным почвенным микроорганизмам. Избыток же кальция, наоборот намного вреднее его недостатка: он связывает соединения железа, и они недоступны для употребления растениями, что в последствии приводит к нарушению усвояемости азота, калия и бора, вызывая хлороз листьев.

Кальций поступает в обедненные кислые песчаные и супесчаные почвы с известково-магниевыми (нейтрализуют обычно 1 раз в 5 лет примерно 1,5-2 т/га), а также другими минеральными удобрениями.

Микроэлементы, к которым относятся Zn, Cu, B, Mo, Fe, Co, Si, Na, Cl, выполняют свои исключительно определенные функции в обмене веществ, питании растений и не могут быть заменены на другие элементы. Важность микроэлементов для развития растений подробно описана в различных источниках, рассмотрена их исключительная необходимость в жизни растений [33, 37, 133, 173]. Избыток микроэлементов, наряду с их недостатком, существенно уменьшает не только количество урожая и качество сельскохозяйственных культур, но и может привести к заболеваниям человека и животных, употребляющих эту продукцию.

1.2 Минеральные удобрения

Минеральные удобрения – соединения (в основном соли), содержащие элементы питания растений и способствующие увеличению урожайности сельскохозяйственных культур и качества продукции. Если сравнивать их с органическими, то они имеют свои преимущества и недостатки (Таблица 1).

Таблица 1 – Достоинства и недостатки минеральных и органических удобрений

Минеральные		Органические	
Достоинства	Недостатки	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4
– высокая концентрация элементов питания; – небольшая потребность (300-400 кг/га); – возможность планирования и управления	– реальная опасность передозировки при внесении; – высокая стоимость	– увеличение гумуса в почве; – улучшение физико-химических свойств почвы; – активизация почвенных микроорганизмов; – наличие большого набора	– высокая потребность (10-15 т/га); – опасность применения неперегнившего навоза; – необходимость перекопки после внесения;

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
урожайностью и качеством продукции		микроэлементов и их уравновешенное соотношение	– невозможность применения для выращивания некоторых овощей

Основные правила, необходимые при применении удобрений: сбалансированное питание растений; антагонизм и синергизм элементов питания; применение комбинированного внесения минеральных удобрений с органическими. Сбалансированное питание требует применение различных видов удобрений в оптимальных количествах, необходимых для полноценного развития культур (при внесении комплексных удобрений с равным количеством азота, фосфора и калия часто этот принцип нарушается, и избыток одного вида элемента питания над другим может привести к уменьшению урожая).

Антагонизм элементов будет препятствовать поступлению других элементов, а синергизм способствовать поглощению элементов. Наблюдается эти процессы между большинством элементов, например, Al вызывает сильный дисбаланс макро- и микроэлементов, кальций вытесняется при наличии Sr и Mn; усвоение фосфора и кальция увеличивается при поступлении в растения Co и Mn.

С увеличением обеспеченности азотом, фосфором и калием повышается потребность в микроэлементах и наоборот. Количество азота в растениях возрастает с поступлением в растения не только калия и фосфора, но и мезоэлементов, таких как Ca, Mg, а также микроэлементов Cu, Fe, Mn, Zn. При переизбытке фосфора снижается поступление в растения Cu, Fe, Mn. Перенасыщение растением калием сокращает поступление Ca и Mg; поступление самого калия увеличивается при внесении Cl, и сокращается под влиянием большинства микроэлементов (Mn, Cu, Ni, Fe, Mo, Zn, B).

Для наибольшего эффекта, чтобы в почву поступали все основные необходимые для жизни растений микроэлементы необходимо применять комбинированное внесение органических удобрений с минеральными.

Минеральные удобрения классифицируют по различным показателям: содержанию элементов питания, по их количеству (простые и комплексные), по суммарному содержанию NPK (концентрированные и неконцентрированные), по содержанию примесей (балластные и безбалластные), по размеру (порошок, гранулы), по агрегатному состоянию (твердые и жидкие), [15, 49].

Одной из основных классификацией минеральных удобрений является классификация по виду элементов питания: основные (азот, фосфор и калий (NPK)), мезо- и микроудобрения. Однако такая классификация в настоящее время устарела, так как все больше производится комплексных удобрений с микроэлементами.

Таблица 2 – Основные виды микроудобрений

Элемент	Удобрение	Применение
1	2	3
Cu	Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	– корневая подкормка (1 раз в несколько лет, доза 1-1,5 г/м ²); – опрыскивание растений ($C_{\text{Cu}} = 0,05-0,1\%$); – предпосевная обработка семян (0,3-0,4 г/кг)
Fe	Пиритный огарок – отход производства серной кислоты (50 % Fe_2O_3 , ~ 0,1-1% Cu, Zn, Mo)	– корневая подкормка на осушенных болотных и карбонатных торфяных почвах, а также почвах, содержащих мало меди (50-60 г/м ²)
Zn	ZnCl_2 ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Хлорцинковая грязь (отход промышленности)	– корневая подкормка (15-30 г/м ²); – опрыскивание растений ($C_{\text{Zn}}=0,02-0,05\%$); – предпосевная обработка семян (0,3-0,4 г/кг)
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_4\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Молибденизированный суперфосфат (добавка Mo – 0,5-1%)	– предпосевное опудривание семян (50 г/га) – опрыскивание бобовых ($C_{\text{Mo}} \sim 0,02\%$); – локальное внесение при посеве (в рядки – 50 мг/м ² , вразброс – 20 г/м ²)

Продолжение таблицы 2

1	2	3
В	MgB_4O_7 (В – 1-2 %); H_3BO_3 (В– 17 %); Бура– $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (В-11%); Борный суперфосфат (В–1%); Борно-даптолитовые удобрения (В – 1,4-1,6 %);	– корневая подкормка полевых и овощных культур (5-7 г/м ²); – опрыскивание растений (1 г/м ² , $C_B = 0,2$ %); – предпосевная обработка семян (5-20 г/кг) – локальное внесение при посадке (в рядки – 0,05 г/м ² , вразброс – 20 г/м ²)
Мп	$MnSO_4 \cdot H_2O$; Марганцевый шлак – отход производства (Мп -15-18%); Марганцевый суперфосфат – добавка 10-15% марганцевого шлака (Мп -1,5-2,5%)	– корневая подкормка полевых и овощных культур (5-30 г/м ²); – опрыскивание растений; – предпосевная обработка семян (5-20 г/кг)

Они производятся с различным содержанием элементов питания (в процентах) или их соотношением (для нитроаммофоски NPK-17:17:17 соотношение NPK=1:1:1).

Объемы производства основных минеральных удобрений в последние годы находятся практически на одном уровне (цены производителей при этом постоянно растут: например, цена аммиачной селитры за 2012-2015 года возросла на 60 %) [40]. Азотные удобрения, как правило, вносят весной и летом (заделкой в почву, так как даже непродолжительное нахождение их на солнце и открытом воздухе резко снижает содержание азота), фосфорные – весной, калийные – осенью, комплексные NPK удобрения вносятся в основном весной.

Азотные удобрения классифицируются в основном по виду азота: нитратные, амидные и аммонийные. Наибольшей опасностью при их использовании является – возможность накопления азота в овощах (при передозировке удобрений) в виде NO_3 и NO_2 , вредных для здоровья человека (они накапливаются не только при избытке азота, но и при недостатке некоторых микроэлементов, в частности, Мо и Fe, способствующих восстановлению NO_3 до NH_4). Аммиачная селитра (АС) используется практически для всех растений, максимальный эффект дает на нейтральных и

известкованных почвах, при этом ее нельзя использовать для некорневой подкормки (опрыскивания) овощных культур. Карбамид (Кбд) вносится так же под все растения, он хорошо смешивается с другими удобрениями, и наибольший эффект дает на нейтральных почвах, обладает небольшим подщелачивающим эффектом (т.е. уменьшает кислотность почвы, однако, после нитрификации – подкисляет). Нельзя вносить Кбд осенью в открытый грунт, потому что весной произойдет вымывание азота с талыми водами.

Фосфорные удобрения, по большей части суперфосфаты – особенно необходимы для таких культур как зерновые, плодовые, ягодные, большинство овощей. В отличие от азотных удобрений они не так опасны для растений даже при превышении норм внесения, однако и для них нужно придерживаться определенных норм внесения (в зависимости от плодородия почвы и видов применяемых удобрений). Способы внесения фосфорных удобрений различны, однако всегда удобрения должны быть быстро внесены и заделаны в почву. В открытом почве большая часть фосфорных удобрений вносится осенний сезон под перекопку или вспашку, так как фосфор некоторых удобрений, в отличие от азота, практически не проходит в корнеобитаемые глубокие слои почвы «самостоятельно» (с дождевой или поливной водой). Оставшаяся часть фосфорных удобрений, примерно 20-30 % от общей нормы, вносится весной перед посевом или при посеве. Суперфосфаты - это наиболее распространенные фосфорные удобрения: суперфосфат простой (СП), содержащий значительное количество балластного CaSO_4 , вносится под все растения, наибольший эффект достигается на нейтральных и щелочных почвах; суперфосфат двойной (СД) хорошо перемешивается с другими удобрениями, вносится под все виды растений на любых почвах. Фосфоритная мука – это трудно растворимое удобрение, смешивается с любыми удобрениями, наибольший эффект дает на кислых почвах.

В калийных удобрениях нуждаются все культуры, особенно в них нуждаются корнеплодные растения, выращиваемые на открытом грунте, они

вносятся преимущественно осенью под перекопку. Калий хлористый, как правило вносят осенью (чтобы уменьшить отрицательное действие хлора), K_2SO_4 вносится под все виды культур (в защищенном грунте используется перед высадкой рассады овощных культур), KNO_3 из-за достаточно большой стоимости используется преимущественно лишь в защищенном грунте, калимаг и калимагнезию применяют при недостаточном содержании в почве магния для основного внесения [2].

Азотные удобрения следует вносить лишь на почвах с кислотностью $> 5,1$, фосфорные – только на известкованных почвах (на закисленных почвах его эффективность их резко падает – с 30 % практически до 1-2 %).

Мезо-элементы как правило поступают в почву преимущественно с основными NPK удобрениями: например, Mg – при внесении в почву калимага; Ca – с ИАС; S – с простым суперфосфатом и так далее.

Магниевые удобрения вносятся в грунт при недостатке магния, особенно на легких почвах. К таким удобрениям относятся крупнотоннажные магнийсодержащие промышленные удобрения калимаг, калимагнезия и дешевые медленно растворимые горные породы карналлит, полигалит. Можно использовать на открытом грунте под все виды сельскохозяйственных культур. Малотоннажные химические реактивы как $MgSO_4$, из-за их дороговизны используют преимущественно в защищенном грунте.

Таким образом, основные условия, способствующие повышению эффективности удобрений, следующие:

- строгое соблюдение агрономической технологии применения любых видов удобрений (с учетом доз, форм, сроков и способов их внесения);
- учет образования, так называемого, «экстраазота» (за счет активизации минерализации органического вещества почвы), который приводит к перенасыщению почвы азотом;

- сбалансированное соотношение азота, фосфора и калия с микроэлементами в зависимости от плодородия почвы и биологических требований культуры;

- проведение известкования при применении азотных удобрений;

- использование ингибиторов нитрификации;

- совершенствование методов оптимизации минерального питания культур.

Основные преимущества пролонгированных азотных удобрений были отмечены выше: увеличение коэффициента использования удобрений; снижение потерь питательных веществ в период между внесением удобрений и усвоением их растениями; снижение загрязнения окружающей среды; уменьшение трудовых затрат; улучшение качества продукции вследствие снижения количества нитратов в ней и т.д. [13, 14,].

К основным недостаткам азотных удобрений относят следующие недостатки: высокая скорость растворения и закисление ими почв. Учитывая вышесказанное, основными направлениями их усовершенствования являются [13, 14, 15]:

- технология получения пролонгированных азотных удобрений;

- технология получения азотных удобрений, содержащих все основные формы азота (в частности, гранулированного КАС);

- технология получения комплексных пролонгированных азотсодержащих удобрений.

Наиболее перспективными направлениями в технологии медленнорастворимых азотных удобрений следующие:

- технология капсулированных удобрений;

- технология азотных удобрений с ингибиторами нитрификации;

- технология карбамидоформальдегидных удобрений;

- технология пролонгированных NМg-удобрений;

- технология азотно-известковых удобрений.

1.3 Сырье для производства минеральных удобрений

Существует большое количество различных видов минеральных удобрений, несмотря на это, виды сырья для их производства незначительны и основными из них являются для производства азотных удобрений - природный газ, для фосфорных удобрений - апатит и фосфорит, и сильвинит для калийных удобрений [7, 43].

При изготовлении азотных удобрений в качестве сырья используют в основном природный газ. При его сжигании, происходит разделение на водород и углекислый газ для изготовления карбамида, последний при взаимодействии с азотом воздуха переходит в аммиак (NH_3). Аммиак, мировое производство которого составляет 210 млн. т, является сырьем для производства азотной кислоты, вместе они служат сырьем для производства нитрата аммония (NH_4NO_3). Аммиак совместно с CO_2 является сырьем для производства карбамида [43].

Сырьем для производства фосфорных удобрений являются преимущественно апатиты и осадочные фосфориты (мировые подтвержденные запасы всех фосфатных руд – 69 млрд. т). Гуано – это естественные отложения, образующиеся при разложении костей и экскрементов морских птиц, является уже готовым фосфорным удобрением. Апатиты (P_2O_5 ОБЩ 35-40%) – разновидность фосфоритов магматического и морского (осадочного) происхождения. К наиболее распространенным апатитовым минералам относятся фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, франколит $(\text{Ca},\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{F},\text{OH})_2(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6$ и многие другие. Месторождения апатитов располагаются во многих странах, крупнейшие из них находятся в России, странах Южной Африки, Уганде и Бразилии. В России Хибинское месторождение апатитнефелиновых пород было открыто в 1926 г. на Кольском полуострове (г. Кировск) группой ученых под руководством академика А.Е.Ферсмана (разведанные запасы – 4 млрд. т). Месторождения осадочных фосфоритов находятся преимущественно в Марокко (70 % от

мировых запасов фосфатных руд), а также в Северной Африке (10 %), Китае (6%), США (2%), России (2 %). Крупнейшие месторождения гуано с запасами до 100·млн. т [состоящее в основном из монетита CaHPO_4 и витлокита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] расположены вдоль побережий Африки и Южной Америки [20, 51].

Сырьем для производства калийных удобрений является преимущественно сильвинит – смесь $\text{NaCl}+\text{KCl}$ (K_2O 14-18%), промышленное значение имеют также и другие минералы (преимущественно карналлит и каинит). В странах, где не встречаются калийные соли, калий добывают из морей (при средней концентрации калия 0,04 % общее его количество в морской воде составляет 5·10¹¹ т). Запасы калийных солей (40 млрд. т K_2O) распределены неравномерно, основная часть находится в Канаде (Саскачеванское месторождение, 57 % или 23 млрд. т), России (Верхнекамское месторождение – 27 % или 11 млрд. т) и Беларусь [20, 51].

1.4 Нетрадиционное сырье, применяемое в качестве добавок при производстве удобрений

При производстве азотных удобрений в качестве сырья используется природный газ, но для производства известных или вновь разрабатываемых видов удобрений можно использовать нетрадиционные виды сырья. При этом отличительной особенностью их является многокомпонентность и возможность комплексного использования в различных областях.

В данной работе в качестве композиционной добавки при разработке новых видов удобрений применяется осадок сточных вод с очистных сооружений.

На сегодняшний день сложилась такая ситуация, что загрязнение окружающей среды различными отходами жизнедеятельности человека, преимущественно в городах - мегаполисах, принимает катастрофические масштабы. Одной из причин этого – загрязнение водных объектов как в количественном соотношении, так и в качественном, что в свою очередь

приводит к необходимости строительства новых и осуществлению модернизации уже существующих очистных сооружений, деятельность которых заключается в извлечении из хозяйственно – бытовых и промышленных сточных вод, образующихся на городской территории и в ее границах, грубодисперсных примесей, таких как: песок, биогенные элементы, взвешенные вещества и частицы.

В результате очистки сточных вод на очистных сооружениях возникает проблема в накоплении различных отходов. Основная часть этих отходов - это осадки сточных вод (ОСВ), которые при рациональном подходе могут быть использованы в виде вторичных ресурсов.

Осадок сточных вод (ОСВ) — это твердая субстанция, которая образуется при процессе отстаивания различных сточных вод в результате очистки. Она содержит в себе минеральные и органические вещества. Осадок сточных вод используют в качестве удобрений сельскохозяйственных, декоративных и лесных культур, а также для производства биогаза.

При использовании общесплавной канализации в составе осадка нередко могут находиться токсичные вещества, такие как тяжелые металлы, поллютанты и др.), значительно ограничивающие возможности их применения в качестве сельскохозяйственных удобрений.

Доказанное наличие в ОСВ органических веществ таких как: азот, фосфор, калий, микроэлементы и мезоэлементы, дает нам возможность их применения в виде удобрения в городском хозяйстве, при лесовосстановительных работах, для проведения рекультивации почвы после промышленного использования.

Но не стоит забывать, что бесконтрольное использование ОСВ может значительно увеличить антропогенную нагрузку на агроэкосистему за счет внесения в нее ряда отравляющих или загрязняющих веществ.

Город Тольятти – это развитый центр не только автомобильной, но и химической промышленности. В городе сконцентрировано несколько крупных химических предприятий, таких как ПАО «КуйбышевАзот»,

ПАО «Тольяттиазот», ООО «Тольяттикаучук». Однако, помимо экономической значимости, эти предприятия оказывают антропогенное воздействие на окружающую природную среду, создают экологическую напряженность.

Сброс очищенных сточных вод от предприятий, расположенных в черте городского округа Тольятти осуществляется в Саратовское и Куйбышевское водохранилища. К сожалению, качество очистки не имеет 100% эффективности. Больше половины всех объемов сточных вод, сбрасываемых в поверхностные воды, являются загрязненными.

Под руководством ПАО «КуйбышевАзот» была образована регулирующая емкость «Копань», где накапливаются недоочищенные стоки предприятий Северного промышленного узла и ливневые стоки. Таким образом, в данной емкости происходит накопление большого количества илового осадка и соответственно возникает проблема дальнейшей его утилизации или переработки.

В настоящее время основная масса осадков очистки сточных вод накапливается на иловых картах, или так называемых - иловых площадках. Порядок и способ их складирования подразумевает загрязнение ими поверхностных и грунтовых вод, почвы и растений. Обозначенная проблема ежегодно только обостряется.

Большое количество сточных вод промышленных предприятий, а также их многокомпонентность, наличие в них различных соединений тяжелых металлов, а также отсутствие необходимых технологий и способов утилизации или переработки с каждым днем приводит к еще большему их накоплению и, соответственно, отторжению земель, на которых осуществляется их складирование.

Организация и содержание иловых площадок требует огромных материальных затрат и вывода из хозяйственного оборота больших площадей земельных территорий.

К примеру, только в Тольятти общая площадь полигонов временного хранения осадков сточных вод составляет свыше 170 га.

Поэтому, для решения данной проблемы необходимо провести анализ илового осадка и осуществить поиск экологически безвредного его дальнейшего использования.

Вывод по 1 главе

В 1 главе представлен комплексный анализ состояния и развития технологий получения однокомпонентных и комплексных удобрений, а также их агрохимической эффективности.

Анализ научной и патентной литературы показывает, что, несмотря на большое количество новых перспективных разработок по технологии NPK удобрений, наиболее значимые недостатки основных их видов остаются неизменными: в технологии использования азотных удобрений – высокая скорость их растворения; при применении фосфорных – закисляющий эффект суперфосфатов и значительное отрицательное воздействие на окружающую среду (эвтрофикация водоемов, наряду с азотными), в технологии калийных – преимущественный выпуск и использование KCl (Cl⁻-ион отрицательно влияет на развитие многих культур).

С учетом вышесказанного, в приведенном обзоре выделены наиболее перспективные направления развития технологий минеральных удобрений.

В технологии азотных удобрений необходимо разрабатывать новые способы получения пролонгированных азотных и комплексных азотсодержащих удобрений. Несмотря на то, что в литературе встречается достаточно большое количество сведений о различных способах получения пролонгированных азотных удобрений с использованием различных добавок, большинство предлагаемых технологий достаточно сложны и требуют использования дорогих компонентов. Кроме того, следует обратить внимание, что при получении комплексных азотсодержащих удобрений суммарное содержание элементов питания возрастает, однако во многих

случаях их соотношение не идеально сбалансированно (потребность растений в азоте значительно больше, чем в других элементах питания). Данные о новых перспективных технологиях производства комплексных азотсодержащих удобрений с регулируемой скоростью растворения и оптимальным балансом макро и микроэлементов немногочисленны. К тому же в абсолютном большинстве патентов не приводятся данные, доказывающие реальную агрохимическую эффективность разрабатываемых удобрений (целесообразность производства медленнодействующих удобрений может быть окончательно утверждена лишь после того, как будет проведена всесторонняя оценка их агрохимической эффективности экспериментальным путем).

Так же проведен литературный обзор по вопросам проблематики накопления илосодержащих отходов – утилизируемых с очистных сооружений промышленных предприятий и городов. Данная проблема приводит к антропогенному воздействию на окружающую среду. Это связано с накоплением в почве, воде тяжелых металлов, нерастворимых соединений, что усиливает негативные геоэкологические последствия. Переработка иловых отложений с очистных сооружений промышленных предприятий носит актуальный характер, в силу увеличения количества сточных вод, так как техногенное воздействие на окружающую среду возрастает с каждым днем.

Глава 2. Применение ила с очистных сооружений в качестве композиционной добавки при производстве удобрений

2.1 Теоретические основы проблемы накопления илового осадка сточных вод

Город Тольятти – это развитый центр не только автомобильной, но и химической промышленности. В городе сконцентрировано несколько крупных химических предприятий, таких как ПАО «КуйбышевАзот», ПАО «Тольяттиазот», ООО «Тольяттикаучук». Однако, помимо экономической значимости, эти предприятия оказывают негативное воздействие на окружающую природную среду, создают экологическую напряженность.

Как известно, в химической промышленности неотъемлемой частью технологического процесса является вода. После прохождения всех стадий производства, вода на химическом предприятии становится загрязненной многочисленными поллютантами. Эти вещества, в особенности те, которые имеют высокий класс опасности, поступая в водные объекты, оказывают неблагоприятное влияние на экосистемы водоёмов и опосредованно на самого человека. Поэтому сточные промышленные воды должны подвергаться очистке и соответствовать требованиям нормативов и стандартов.

Сброс очищенных сточных вод от предприятий, расположенных в черте городского округа Тольятти осуществляется в Саратовское и Куйбышевское водохранилища. К сожалению, качество очистки не имеет 100% эффективности. Больше половины всех объемов сточных вод, сбрасываемых в поверхностные воды, являются загрязненными.

Проблема накопления илового осадка рассмотрена на примере одного из ведущих предприятий химической промышленности – ПАО «КуйбышевАзот».

Одним из главных направлений стратегии развития предприятия ПАО «КуйбышевАзот» - это сохранение и защита окружающей среды, уменьшение техногенной нагрузки на нее и планомерное снижение потребляемых ресурсов.

Для выполнения этих направлений постоянно внедряются малоотходные, технологии по сбережению энергии и ресурсов, на постоянной основе происходит усовершенствование технологического оборудования, и реконструируются производства. Абсолютно каждый проект Общества на всех этапах, от разработки проектной документации до реализации, проводится с упором на экологическую составляющую. В своей деятельности ПАО «КуйбышевАзот» старается придерживаться политики открытости для общественности, полно и достоверно раскрывает отчетность о своем воздействии на окружающую среду. В 2016 г., подводя итоги рейтинга агентства "Интерфакс-ЭРА", Общество ПАО «КуйбышевАзот» было объявлено ведущим предприятием экологической прозрачности в области химической промышленности.

Огромное внимание уделяется культуре производственного процесса и содержанию промышленной площадки в соответствии с требованиями санитарно-гигиеническими норм. На благоустройство завода, посадку растений и деревьев на территории предприятия и очистку санзоны направлено порядка 4,4 млн. рублей.

Именно благодаря этому системному подходу к природоохранной деятельности, с 2006 по 2016 год при росте оборота товарной продукции примерно в 1,5 раза удельное образование стоков на одну тонну производимой продукции уменьшились в 1,3 раза, а потребление воды - в 1,4 раза, электричества и тепловой энергии - в 1,2 раза.

Стоит отметить, что в 2016 году по сравнению с 2015 годом при увеличении объемов производимой товарной продукции на 7% и проведении пуско-наладочных работ на вновь построенных производствах, выбросы в атмосферу сократились на 1%.

Под руководством ПАО «КуйбышевАзот» была образована регулирующая емкость «Копань» (рисунок 2), куда сбрасывается большая часть не до конца очищенных стоков всех предприятий Северного промышленного узла (рисунок 1), а также ливневые стоки. Таким образом, в данной емкости происходит накопление большого количества илового осадка и соответственно возникает проблема дальнейшей его утилизации или переработки.

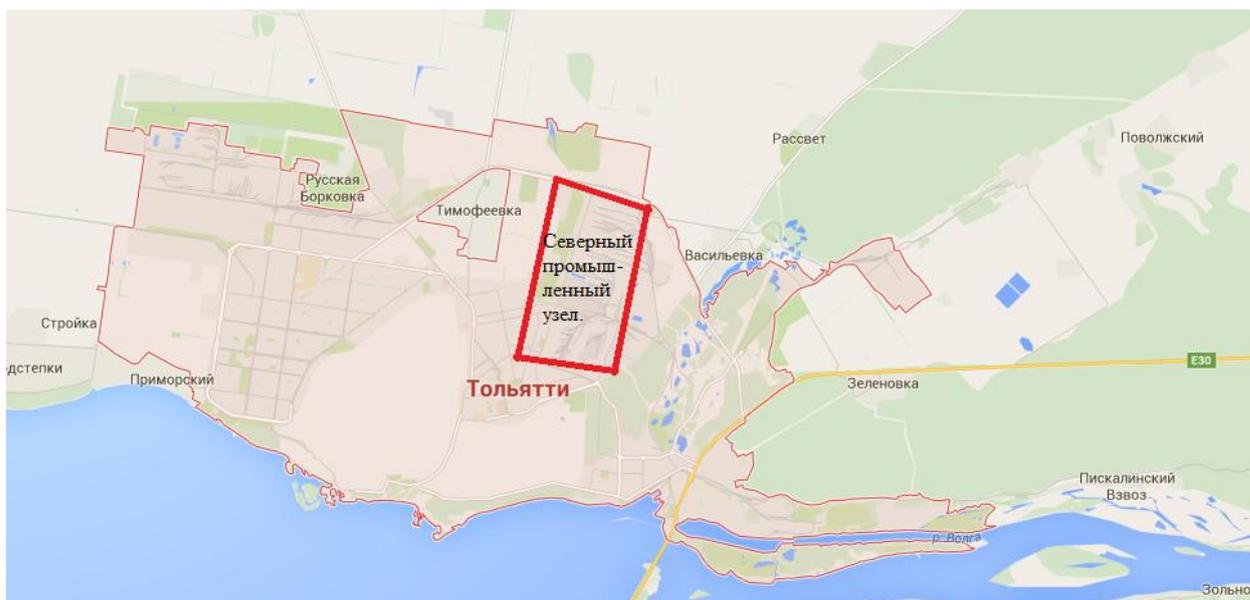


Рисунок 1. Карта г.Тольятти расположение северного промышленного узла

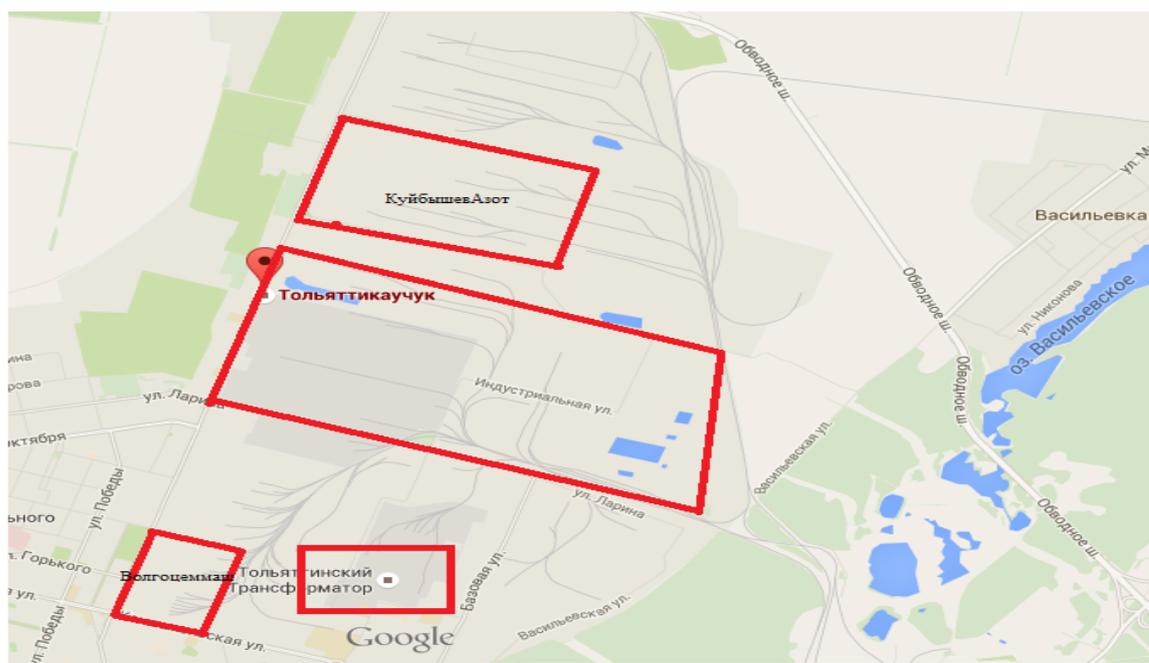


Рисунок 2. Расположение предприятий, осуществляющих сброс стоков в регулирующую емкость «Копань»

Среди огромного числа проблем, связанных с предотвращением антропогенного загрязнения окружающей среды, одной из наиболее острых является утилизация осадков от биологической очистки промышленных сточных вод.

Эти отложения от биологической очистки промышленных сточных вод являются крупнотоннажным отходом, утилизация которого по целому ряду причин затруднена из – за присутствия в их составе опасных загрязнителей, таких как: соединения тяжёлых металлов, патогенная микрофлора, коагулянты и другие. Иловые отложения представляют собой отдельный вид отходов, образование которых в условиях крупных промышленных кластеров, составляет порядка одной трети от общего количества отходов производства и потребления. В Российской Федерации в целом образуется ежегодно более 2млн. тонн осадков очистки сточных вод в пересчёте на сухое вещество.

В настоящее время основная масса осадков очистки сточных вод складывается на иловых картах (иловых площадках). Условия их складирования могут допускать загрязнения ими поверхностных и подземных вод, почвы, растительности. Названная проблема с каждым годом обостряется.

Большое количество сточных вод промышленных предприятий, их многокомпонентность и присутствие в их составе соединений тяжёлых металлов, а также отсутствие технологий утилизации или переработки приводит к всё большему их накоплению и, соответственно, отторжению земель для складирования.

Организация, содержание и эксплуатация иловых площадок требует больших материальных затрат и вывода из хозяйственного оборота обширных земельных территорий. К примеру, только в Тольятти общая площадь полигонов временного хранения осадков сточных вод составляет свыше 170 га.

Тяжёлые металлы, как - ртуть, свинец, кадмий, цинк, медь, мышьяк и другие, а также их соединения относятся к числу распространённых и весьма токсичных загрязняющих веществ. Они находят широкое применение в различных промышленных производствах, поэтому, несмотря на природоохранные мероприятия, содержание соединений тяжелых металлов в промышленных сточных водах довольно высокое.

Использование иловых карт обязательно приводит к отторжению ценнейших земель, химическому загрязнению почвы, неизбежному распространению неблагоприятных запахов, накоплению тяжелых металлов, а также к нарастанию негативного микробиологического и газового фона, который негативно влияет на состояние окружающей среды и, соответственно здоровье человека. В связи с этим возникает необходимость снижения количества эксплуатируемых иловых карт, за счет поиска инновационных путей переработки илового осадка от промышленных сточных вод и дальнейшего применения в виде удобрения.

Данная проблема существует по всему миру. Во многих зарубежных источниках предлагается различные способы решения. Приведем зарубежный пример способа решения. Вашингтонский законодательный орган создал Институт государственной политики штата Вашингтон в 1983 году. Совет директоров, представляющий законодательную власть, губернатор и государственные университеты, управляет Институтом, нанимает директора и руководит развитием всех мероприятий.

Задача институтов состоит в проведении практических исследований в законодательном порядке по вопросам, имеющим важное значение для штата Вашингтон. Институт проводит исследовательскую деятельность с использованием своих собственных аналитиков политики, академических специалистов из университетов и консультантов. Новые виды деятельности вырастают из просьб законодательных органов и органов исполнительной власти Вашингтона, которые часто регулируются законодательством. Сотрудники Института тесно сотрудничают с законодателями, а также с

законодательными, исполнительными и государственными агентствами для определения и проведения исследований по соответствующим темам государственной политики. Использование городских осадков сточных вод на суше в качестве средства преобразования неприятных, а иногда и вредных отходов в природный ресурс. В штате Вашингтон переваренный или компостный ил используется сейчас для нескольких целей: в лесоводстве; в сельском хозяйстве; при мелиорации земель; при озеленении и других видах использования.

Определенные риски связаны с использованием шлама из-за его загрязнения: тяжелыми металлами (такие как кадмий, свинец, мышьяк и ртуть); болезнетворными организмами (бактерии, вирусы, паразиты); токсичными органическими веществами (например, ПХБ и пестициды).

Как и в случае с другими удобрениями, избыточное использование осадка может загрязнять грунтовые воды или поверхностные воды нитратами. Кроме того, при неправильной утилизации шлама могут возникать неприятные факторы, такие как шум, движение или запах.

Тщательное регулирование осадка может минимизировать эти риски и возражения. В зависимости от качества осадка, характеристик места применения и предполагаемого использования материала могут потребоваться некоторые или все следующие меры предосторожности: программы предварительной обработки для защиты качества осадка; мониторинг почв, подземных вод и стоков; ограниченное годовое и суммарное применение тяжелых металлов; надлежащий выбор участка и выбор культур; публичная информация; контроль кислотности почвы; ограниченный публичный доступ к сайту приложения; термическая обработка осадка (включая компостирование).

В настоящее время Государственный совет здравоохранения, и Департамент экологии уполномочены регулировать использование осадка сточных вод на суше. За выполнение этих правил отвечают местные департаменты здравоохранения. Законодательному органу необходимо

обеспечить, чтобы регулирование и правоприменение эффективно защищали общественное здравоохранение и окружающую среду. Законодательный орган может пожелать оценить роль этих учреждений и их взаимоотношения друг с другом и общественностью. Кроме того, законодательный орган может рассмотреть вопрос об обеспечении соблюдения существующих законов и правил. Было бы также полезно провести дальнейшее исследование потенциала осадка сточных вод в качестве источника дохода для государственного сектора.

Шлам - это твердый материал, удаляемый при очистке сточных вод. Существует три вида осадка: осадок сточных вод на городских очистных сооружениях, септа, откачиваемая из септиков, и промышленные осадки. Все три представляют собой растущую проблему управления в стране и во всем мире. В этом докладе будет обсуждаться вопрос об управлении муниципальными осадками сточных вод.

Штат Вашингтон в настоящее время производит более 2000 мокрых тонн муниципального осадка сточных вод в день. Эта цифра будет удвоена в ближайшие несколько лет из-за ужесточения требований по очистке сточных вод, прежде чем она будет закачана в Пьюджет Саунд. Станции очистки сточных вод классифицируются как первичные или вторичные. Существуют также третичные способы обработки воды, обычно химические, которые используются в особо чувствительных средах; они не будут рассматриваться в этом отчете.

Первичная очистная установка физически удаляет твердые частицы, отсеивая более крупные предметы и позволяя песку и другим материалам оседать в отстойниках. Под давлением федеральных законов, в частности Федерального закона 1972 года о борьбе с загрязнением воды и Закона о чистой воде 1977 года, а также с помощью федеральных субсидий большинство станций первичной обработки в США уже прошли вторичную обработку. Исключение составляют, как правило, те, которые поступают в соленую воду, включая Пьюджет-Саунд. Ранее считалось, что объем воды в

морских средах будет достаточно разбавлять сточные воды, чтобы не возникало серьезного загрязнения. Тем не менее, исследования показали увеличение токсичности для рыб и моллюсков вдоль обоих берегов страны. Общественное мнение и государственные учреждения стали недовольны первичным лечением, даже для растений, которые выбрасывают в соленые воды. Это особенно подходит для Пьюджет-Саунд, который более чувствителен к загрязнению, чем открытый океан.

В результате все основные очистные сооружения в вашингтонских штатах сейчас готовят планы по переходу на вторичный курс улучшения. Некоторые города (Линнвуд, Порт-Анджелес, Беллингем, Де-Мойн и Анакортс) подали апелляцию на требование штата к Службе контроля загрязнения окружающей среды. Они утверждают, что, поскольку они имеют сравнительно небольшое промышленное загрязнение, их первичные стоки являются достаточно чистыми. Пока никаких отказов не было.

Вторичная очистка сточных вод состоит из прохождения воздуха или кислорода через воду, чтобы стимулировать рост микроорганизмов. Это биологическая обработка называется ферментацией или компостированием. «Жучки» превращают растворенные и взвешенные вещества в бактериальную массу, в основном, «съедающая» (или «выпивая») вещества. Когда микроорганизмы заканчивают расти и им дают оседать в воде, они поглощают 85-95% загрязняющих веществ вместе с осадением. Результат - не питьевая вода, но гораздо менее загрязненная, чем первичные стоки. Мэтро (муниципалитет центрального Сиэтла) считает, что введение вторичной очистки на заводе в Сиэтле в западной точке сократит количество токсичных материалов, поступающих в Пьюджет-Саунд примерно на 100 тонн в год.

Хотя эти методы не используются в Вашингтоне, многие штаты перерабатывают эту воду (первичные или вторичные сточные воды) после ее обработки - для целей орошения, для подпитки грунтовых вод или просто для «обработки земли». Этот метод можно использовать, когда нежелательно

вообще выпускать какие-либо стоки в близлежащие озера или реки. Орошение сточными водами обеспечивает некоторыми питательными веществами для растений. Обработка земель сточными водами должна тщательно контролироваться, чтобы минимизировать риски для здоровья населения и окружающей среды, но есть несколько успешных программ. Проект по очистке и сохранению сточных вод штата Пенсильвания с 1962 года занимается орошением лесов муниципальными сточными водами. Кроме того, крупномасштабный проект в Джорджии, начатый в 1981 году, превращает некоторые из сточных вод Атланты в воду качества питьевой воды в соседний населенный пункт.

Как первичная, так и вторичная обработка приводит к образованию твердых частиц или шламов. К 1991 году только Мэтро планирует производить 173 000 тонн в год, что более чем в два раза превышает нынешний объем. Существует много способов лечения этого шлама, чтобы он не повредил общественному здравоохранению и окружающей среде. В большинстве случаев материал переваривается микроорганизмами, которые хорошо растут без воздуха, в анаэробных условиях. Этот процесс убивает примерно 90% болезнетворных организмов в осадке и стабилизирует его, устраняя большую часть запаха и тенденцию дальнейшего распада. Некоторые очистные сооружения затем обрабатывают переваренный ил путем обезвоживания, термообработки, добавления химических веществ, помещения его в отстойные лагуны или компостирования. Несколько лечебных работ в других штатах облучают шлам для уничтожения организмов; Например, исследовательский проект в Бостоне использует электроны высокой энергии от ускорителя. Для этой цели могут быть использованы теоретически высокоактивные ядерные отходы. Недостатком является высокая стоимость, сложная технология и проблемы безопасности.

Городской ил - это ресурс. Анаэробное переваривание шлама дает метан, который может использоваться в качестве дополнительного источника энергии на очистных сооружениях. Твердые вещества содержат питательные

вещества для растений, а также гумусоподобный материал, который улучшает способность плохих почв удерживать воду и воздух. К сожалению, промышленные источники, включая бытовые отходы и городской сток, вводят в муниципальный ил осадок токсичных материалов. Отходы жизнедеятельности человека также содержат вредные микроорганизмы - болезнетворные бактерии, вирусы и паразиты. Поэтому отходы должны быть научно обоснованы в своем распоряжении и использовании.

Имеются ограниченные возможности для удаления отходов. Мы можем внести их в землю или на землю, в воду или в воздух. На практике ни один из доступных нам методов не является окончательным: отходы, выброшенные в атмосферу, вновь осаждаются на городских улицах и сельскохозяйственных угодьях. Полигоны выщелачиваются в грунтовых водах или разливаются в реки. И осадок сточных вод, сбрасываемый в океане, может вымыться на пляжах.

Несколько городов Вашингтона сжигают осадок; Данные ЕПА показывают, что 27% ГПО (государственные предприятия по очистке) в масштабах всей страны использовали некоторую форму термической обработки в 1980 году. Сжигание имеет некоторые недостатки, включая высокую стоимость. Сжигание осадка является способом выгрузки отходов в атмосферу, в основном в качестве относительно безвредных веществ, таких как углекислый газ и вода. Тем не менее, сжигание действительно содержит потенциал для загрязнения воздуха, включая осаждение дисперсных твердых частиц по ветру объекта. Кроме того, остается остаток (приблизительно одна пятая часть исходного объема), который, в свою очередь, должен быть утилизирован.

Шлам больше не может сбрасываться в пресноводные озера и реки. В прошлом, удаление сточных вод из океана, было весьма важным мероприятием и до сих пор используется на Восточном побережье (4% всех очистных сооружений в США в 1980 году). Большая часть этого осадка сбрасывается в нескольких милях от побережья, от танкеров или барж.

Некоторые населенные пункты, например, в Калифорнии, построили длинные трубопроводы, чтобы осадок мог выводиться за пределы континентального шельфа в глубокий океан. Экологические последствия такого рода захоронения менее известны, и эта практика в настоящее время является незаконной в соответствии с Законом о чистой воде. Закон о защите морской среды, научных исследованиях и святилищах от 1972 года регулирует сохранение океана. Сиэтлс Мэтро сбрасывал ил в Пьюджет-Саунд до 1972 года.

Утилизация шлама на свалках распространена в штате Вашингтон и была использована 15% всех очистных сооружений США в 1980 году. Содержание воды в большинстве шламов затрудняет обработку и увеличивает вероятность вымывания полигона в грунтовые воды. Когда влажный ил осаждается на полигоне, который также принимает мусор, для каждой мокрой тонны осадка требуется 7 тонн мусора, чтобы предотвратить структурные коллапсы и проблемы с выщелачиванием. Шлам также является источником метанового газа, который является либо проблемой, либо ресурсом, в зависимости от того, как он управляется. В штате Вашингтон метан из свалок может быть очень серьезной проблемой. Наконец, нехватка мест захоронения отходов и вытекающие из этого расходы побуждали вашингтонские юрисдикции находить другие решения для постоянно увеличивающегося количества осадка [54].

Анализируя отечественные и зарубежные проблемы, связанные с накоплением ОСВ для решения данной проблемы необходимо провести анализ илового осадка и осуществить поиск экологически безвредного его дальнейшего использования.

2.2 Исследование ила с очистных сооружений «Копань» Северного промышленного узла города Тольятти

Для выполнения работы было проведено опробование илового осадка в пределах площадки «Копань» согласно методики, изложенной в ГОСТ

17.4.4.02-84 «Методы подготовки и отбора проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Был выбран метод «конверта». Согласно этого метода с участка размером 100 на 50 метров из 5 точек (по углам иловой площадки и в ее середине) были отобраны пять точечных проб. При этом из каждой точки была отобрана частная проба весом 5 кг с глубины до 30 см. Затем пять частных проб были объединены и тщательно перемешаны. После чего полученная масса была подвержена высушиванию естественным способом, при этом были приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

На базе аккредитованной лаборатории ПАО «КуйбышевАзот» были проведены исследования ила с очистных сооружений «Копань».

Для проведения экспериментальных исследований использованы концентратомер КН-2м (фирма «Сибэкоприбор»); анализатор Анион 4100 (фирма «Инфраспак-Аналит»); фотометр КФК-3 (фирма «ЗОМЗ»); иономер лабораторный И-160 МИ (фирма «ЛОИП»); спектрометр Varian 710-ES (фирма «Varian Inc.»).

Достоверность экспериментальных данных обеспечена использованием современного лабораторного оборудования и физико-химических методов исследований. Результаты проведенных экспериментов не противоречат результатам других исследователей.

В рамках исследования ила с очистных сооружений были проведены санитарно-гигиенические исследования на наличие и содержание в нем таких показателей как: наличие и количественное содержание нефтепродуктов, водородного показателя или кислотности, азота нитритного, азота нитратного, наличие и количественное содержание тяжелых металлов.

Для анализа ила на содержание массовой доли нефтепродуктов был выбран ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 «Методика выполнения измерений содержания массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ик-спектрометрии». «Методика предназначена для измерения массовой доли

нефтепродуктов в минеральных почвах: пески, супеси, суглинки, глины; органогенных почвах: торф, лесная подстилка; органо - минеральных почвах, а также в донных отложениях методом ИК-спектрометрии на анализаторах нефтепродуктов при их содержании от 50 до 100000 мг/кг» [27].

Сущность методики основывается на экстракции нефтесодержащих веществ из почв и различных донных отложений с помощью четыреххлористого углерода и в последующем хроматографическом разделении нефтепродуктов от других соединений органического происхождения, относящихся к другим классам, и количественном определении содержания нефтепродуктов по интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра.

В качестве средств для осуществления измерений и вспомогательного оборудования были применены концентратомер КН-2м производителя «Сибэкоприбор», весы аналитические, пипетки градуированные, колбы мерные, цилиндры мерные, пробирки градуированные с притертыми пробками, сушильный шкаф, муфельная печь, с температурным режимом работы до 1000 °С, аппарат для встряхивания пробирок типа WU-4, лабораторный гомогенизатор, сито с диаметром ячеек 0,5 мм. Из лабораторной посуды были использованы стаканчики для взвешивания (бюксы), колбы конические плоскодонные с притертыми пробками вместимостью 100 см³, воронки лабораторные диаметром 30 мм. В качестве реактивов были применены: алюминия оксид (ТУ 6-09-3916), углерод четыреххлористый (ГОСТ 20288), масло турбинное (ГОСТ 32).

Пробоподготовка для проведения анализа состояла из следующих этапов: образцы ОСВ были высушены при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем помещены на бумагу и с помощью пинцета были удалены все механические включения, такие как неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др., после было произведено измельчение с применением лабораторного гомогенизатора, полученную массу протерли через сито. Из образца была отобрана проба ила

массой 100 ± 1 г. Пробу квартовали и отобрали для анализа две параллельные навески. Масса навески, зависящая от содержания нефтепродуктов в пробе, составила 0,5 г.

Подготовка прибора осуществлялась согласно рабочей инструкции по эксплуатации завода изготовителя.

Навеску полученной пробы помещаем в колбу объемом 100 см^3 с притертой стеклянной пробкой. Пробу ила в колбе залили 10 см^3 четыреххлористого углерода и затем произвели интенсивное встряхивание в аппарате для встряхивания проб на протяжении 1 часа. Полученный экстракт профильтровали через бумажный фильтр типа «белая лента», после чего перелили его в бюкс с притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием производили еще 2 раза с добавлением новых порций четыреххлористого углерода по 10 см^3 в каждую. Затем все полученные экстракты объединили в мерный цилиндр объемом 50 см^3 и зафиксировали полученный объем. После этого на приборе ориентировочно оценили количественное содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны были превышать 90 мг/дм^3 .

В заранее подготовленную хроматографическую колонку прилили 10 см^3 четыреххлористого углерода для смачивания сорбента. Дождались пока четырёххлористый углерод полностью впитается в сорбент, затем пипеткой объемом 5 см^3 была отобрана аликвота разбавленного экстракта, которую медленно вылили в колонку. Необходимо было постоянно следить, чтобы уровень жидкости не становился ниже верхнего края слоя оксида алюминия. После прохождения пробы, в колонку прилили дополнительно 5 см^3 четыреххлористого углерода. Элюат был собран в цилиндр объемом 25 см^3 , причем первые 10 см^3 элюата были отбракованы. Произвели измерение объема полученного элюата. Элюат вылили в кювету и зафиксировали в приборе. Произвели фиксацию показаний прибора ($C_{\text{изм}}$), соответствующие содержанию нефтепродуктов в элюате (в мг/дм^3).

Опытным путем было установлено, что содержание нефтепродуктов в иловом осадке составляет 4270 мг/кг.

Для определения водородного показателя ила была приготовлена вытяжка в пропорциях 30 грамм ила на 150 грамм воды. Затем в течении 3 минут было произведено экстрагирование раствора, после чего его профильтровали. Полученная вытяжка была исследуема на рН метре «Анион 4100», в ходе чего было установлено, что водородный показатель равен 8,1.

Для определения массовой доли азота нитритного в иле был выбран ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.51-08 «Методика выполнения измерений массовой доли нитритного азота в грунтах, почвах, илах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с реактивом Грисса».

В качестве средств измерений и вспомогательного оборудования были применены фотометр КФК-3 производства фирмы «ЗОМЗ», кюветы с длиной поглощающего слоя 20 мм., весы лабораторные аналитические общего назначения по ГОСТ 24104-2001, весы технические лабораторные с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001, стандартный образец состава раствора нитрит-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при $P = 0,95$, рН-метр, шкаф сушильный общелабораторного назначения, плитка электрическая по ГОСТ 14919-83, капроновые сита с диаметром отверстий 0,25 мм., фарфоровые ступки с пестиками по ГОСТ 9147-80.

Подробная методика подготовки проб и проведения исследования описана в ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.51-08. Оптическую плотность раствора измеряли при $\lambda = 520 - 540$ нм. Опытным путем было установлено, что содержание азота нитритного в иловом осадке составляет 0,499 мг/кг.

Для определения массовой доли азота нитратного в иловом осадке был применен ГОСТ 26951-86 «Определение нитратов ионометрическим методом». В основу метода заложено извлечение нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% или раствором сернокислого калия концентрации $C \left(\frac{1}{2} K_2SO_4 \right) = 1$ моль/дм³ при соотношении массы

пробы почвы и объема раствора 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода.

В качестве аппаратуры, материалов и реактивов были использованы: иономер лабораторный И-160 МИ производства «ЛОИП», электрод нитратный ионоселективный, электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792-72, мешалка лабораторная электромеханическая, термостат с автоматической регулировкой температуры в пределах (105 ± 5) °С, весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104-80, весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью дозирования не более 2 %, дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 1770-74, колбы мерные, исполнения 2-го класса точности, вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770-74, пипетки и бюретки исполнения 1, 2, 3, 4, 5, 2-го класса точности по ГОСТ 20292-74, стаканы химические, исполнения 1 или 2, вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82, кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями по ГОСТ 25336-82, бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76, квасцы алюмокалиевые, чистые для анализа (ч.д.а.), по ГОСТ 4329-77, калий азотнокислый, химически чистый (х.ч.), по ГОСТ 4217-77, калий хлористый, х.ч., по ГОСТ 4234-77, вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, калий сернокислый по ГОСТ 4145-74, ч.д.а., раствор концентрации $c(\frac{1}{2} K_2SO_4) = 1$ моль/дм³ (1 н.)

Подробная методика подготовки проб и исследований осадка описана в ГОСТ 26951-86, опытным путем было установлено, что содержание азота нитратного в иловом осадке составляет 67,6 мг/кг.

Для определения наличия и количественного содержания тяжелых металлов в иле была выбрана методика из М-МВИ 80-2008 года «Методика осуществления измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной

спектрометрии», которая нашла широкое применение в ежедневных исследованиях веществ и материалов на предприятии ПАО «КуйбышевАзот». Метод атомно-эмиссионной спектрометрии основан на измерении интенсивности излучения атомов элементов, которые мы определяем, возникающего в результате распыления раствора анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем.

На первом этапе пробоподготовки было отобрано 1 гр. ила в чашку и помещено в электропечь сопротивления ПТ200 на 1 час при температуре 570 °С. Было произведено предварительное сухое озоление, при котором уходят все элементы микробиологии и органические соединения. В результате озоления произошло уменьшение массы образца на 9%.

На втором этапе полученный образец поместили в электропечь сопротивления ПТ200 на 1 час при температуре 1000 °С. При этой температуре из образца уходят карбонаты, а металлические соединения переходят в оксиды металлов. После проведения второго этапа навеска потеряла 3,5% от общей массы.

На третьем этапе от навески было отобрано 0,06 гр образца, который засыпали смесью для сплавления в пропорции 1:1:1 (Na_2CO_3 ; K_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Помещаем смесь электропечь сопротивления ПТ200 на 25 мин при температуре 1000 °С. В чашке образовался прозрачный плав, который затем переводим в раствор 80мл HCl 1:3 при нагревании на электроплите до полного растворения плава.

Был приготовлен стандартный раствор для калибровки прибора «Varian 710-ES».

Сначала через аппарат был пропущен стандартный раствор для его калибровки, после чего были произведены непосредственные замеры по количественному содержанию тяжелых металлов в исследуемом образце.

В ходе исследования ила с очистных сооружений было установлено наличие и количественное содержание тяжелых металлов, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Содержание тяжелых металлов

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Количество (мг/кг)	5,7	4,3	142,5	212	1200	6,4	24,1	26	226

Был произведен литературный обзор по допустимым концентрациям химических веществ в осадках сточных вод для применения данных осадков в качестве наполнителя при производстве удобрений.

На основе полученных данных был произведен сравнительный анализ с показателями, указанными в технических условиях ГОСТ Р 54651-2011 «Органоминеральные удобрения с применением осадков сточных вод». Этот стандарт может быть применен к органо-минеральным удобрениям, выпускаемым с использованием ОСВ, и других осадков, полученных после первичных отстойников, избыточного активного ила, или при производстве композиции, состоящей из осадка полученного с первичных отстойников с применением избыточного активного ила, а так же с применением либо без применения различного видов и классов влагопоглощающих веществ растительного происхождения, к которым можно отнести такие вещества как: солома, торф, опилки, кора деревьев и пр.). Эти вещества по своему составу можно отнести к отходам 4-го класса опасности согласно ГОСТ 12.1.007. Названный ГОСТ не может применяться к осадкам производственных объектов, у которых в сточных водах могут встречаться различные токсичные и ядовитые органические вещества, относящиеся к первому или второму классу опасности, в таких количествах, что их объем может превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) в почве.

В данных стандарте изложены технические требования, предъявляемые к производимым удобрениям, которые по токсикологическим и агрохимическим характеристикам не могут быть

выше нормативов, указанных в таблице 4.

Таблица 4 - Нормы предельно-допустимых концентраций веществ

Наименование показателя	Норма для	
	Групп удобрений 1*	Групп удобрений 2*
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
- ртуть	2,1	7,5
- медь	132,0	750,0
- никель	80,0	200,0
- хром	90,0	500,0
- цинк	220,0	1750,0
- мышьяк	2,0	10,0
Массовая доля влаги, %, не более	70	
Показатель активности водородных ионов солевой суспензии, ед. рН	6,0-8,0	
Массовая доля питательных элементов (в пересчете на сухое вещество), %, не менее:		
- азот общий		0,6
- общий фосфор, в пересчете на P ₂ O ₅		0,7
- общий калий, в пересчете на K ₂ O		0,1
* Удобрения группы 1: 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 2: 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.		

Проведя сравнения, предельных допустимых концентраций из таблицы 4 с полученными результатами из таблицы 3 было установлено, что не по одному из исследуемых показателей не были превышены предельно

допустимые концентрации по содержанию веществ, негативно влияющих на окружающую среду. Кроме того, при внесении ила в минеральные удобрения, в качестве композиционной добавки, в результате разбавления и смешения концентрация вредных веществ снижается.

2.3 Использование ила с очистных сооружений в качестве композиционной добавки при производстве удобрений

На базе лаборатории Тольяттинского Государственного университета произведены ряд опытов по внесению в качестве добавки илового осадка с очистных сооружений «Копань».

В ходе выполнения работы было исследовано качество ила с очистных сооружений ПАО «КуйбышевАзот», определено количественное содержание в нем тяжелых металлов, катионов и анионов, нефтепродуктов. Рассмотрено применение минеральных удобрений в качестве компонентов композиции пролонгированного действия. Среди них наибольший интерес представляют продукты, производимые ПАО «КуйбышевАзот» и ОАО «Тольяттиазот» - карбамид, сульфат аммония, аммиачная селитра, карбамидоформальдегидный концентрат.

Методы выполнения работы основаны на отверждении композиции и последующем её дроблении. Для достижения этой цели в качестве кислого агента выступает сульфат аммония, реакция поликонденсации протекает при смешении (рисунок 3) карбамида с карбамидоформальдегидным концентратом. В роли удобрений – наполнителей взяты высушенный ил с очистных сооружений «Копань», карбамид, аммофоска.

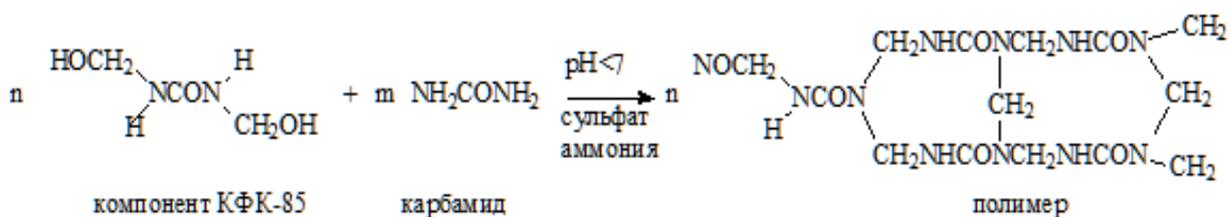


Рисунок 3 - Химизм протекающих процессов при смешении КФК-85 с карбамидом и сульфатом аммония

В ходе исследования проверена возможность отверждения водного раствора карбамида и карбамидоформальдегидного концентрата с помощью кислого агента – сульфата аммония. Установлено, что переход системы в твердое состояние происходит в течении одной минуты при температуре равной 100 градусов Цельсия. При добавлении сухого ила в композицию, состоящую из карбамида, карбамидоформальдегидного концентрата и сульфата аммония, было обнаружено вспенивание суспензии – выделение газа, что значительно снижает скорость отверждения суспензии.

Следующей задачей ставилось выяснить какой именно выделяется газ. Для этого на базе аккредитованной лаборатории ПАО «КуйбышевАзот» был произведен газовый волюмометрический анализ, в результате которого, было выяснено, что образование газа обусловлено наличием в иле карбонатов в количестве до 50%, которые взаимодействуют с сульфатом аммония с выделением углекислого газа. Это снижает скорость отверждения суспензии. При вылежке приготовленной суспензии в течении недели произошло её отверждение. Для ускорения процесса эту стадию целесообразно проводить при более высокой температуре, что реализуется в ряде технологий. Полученный продукт достаточно легко измельчается и относится к удобрениям пролонгированного действия. К его достоинствам можно отнести то, что наряду с органической составляющей он содержит и минеральную.

Вывод по 2 главе

На основании полученных данных можно сделать вывод – что иловый осадок с очистных сооружений «Копань» может быть использован в качестве компонента композиции при изготовлении различного вида удобрений, применяемых под посадки лесохозяйственных культур, расположенных вдоль автомагистралей, в питомниках по выращиванию декоративных и лесных культур, в разведении цветов, а также для рекультивации истощенных почв, окультуривании нарушенных земель и откосов вдоль

автомобильных магистралей, при осуществлении рекультивации свалок ТБО.

Отечественная промышленность в основном выпускает азотные удобрения, такие как сульфат-аммония, карбамид, аммиачная селитра и другие. Эти удобрения являются солями сильных кислот, и при их использовании происходит неизбежное закисление почвы, что в последствии негативно сказывается на урожайности сельскохозяйственных культур. С целью повышения рН почвы в удобрения добавляют раскислители. В их роли в большинстве случаев выступают соли щелочноземельных металлов или их карбонаты. К ним можно отнести оксид магния, мел, доломит и другие.

По полученным из опытной части данным мы выяснили, что в иле содержится до 50% карбонатов, таким образом исследуемый ил может выступать и в качестве раскислителя и в качестве органического минерального удобрения. Добавка минеральных удобрений усиливает питательные свойства ила.

Глава 3. Постановка эксперимента по разработке удобрений пролонгированного действия

3.1. Теоретические основы синтеза карбамидоформальдегидных смол с использованием карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85

Азот является главнейшим питательным веществом для поддержания роста и развития растений, в том числе трав. Среди выпускаемых многотоннажных удобрений - карбамид остается одним из самых распространенных источников связанного азота для растений.

Несмотря на то, что основное его количество применяется в гранулированной форме, жидкие комплексные удобрения, так же продолжают занимать важный сегмент сегодняшнего рынка минеральных удобрений. При этом наиболее распространенными из жидких комплексных удобрений на основе карбамида являются его водные растворы в совокупности с нитратом аммония. Наиболее концентрированный из таких водных растворов содержит в себе приблизительно 32% по весу связанного азота, и готовится примерно из 34-35% мочевины, от 46 до 45% нитрата аммония и воды как остального количества. Это ЖКУ имеет температуру выкристаллизации солей от 0 до -2°C, которая ограничивает области, где он может быть использован без возникновения проблем при транспортировке и хранении. Данная температура должна быть несколько понижена разбавлением удобрения водой в ущерб общей концентрации азота. По указанной причине, в областях с холодным климатом максимальное содержание азота в таких растворах обычно составляет около 28 % масс и менее. Самым крупным производителем ЖКУ в РФ является ПАО «Невиномысский Азот».

«Жидкие комплексные удобрения, которые содержат примерно 20% масс карбамида, на сегодняшний день широко распространены для

применения в качестве удобрения для газонов. Такие водные композиции требуют особого обращения, с целью избежать осложнений вследствие выпадения солей и мочевины при низких температурах» [16].

«После внесения в почву, карбамид в таких удобрениях подвергается ферментативному преобразованию в аммиак под действием уреазы, то есть фермента, продуцируемого эндогенными микроорганизмами в почве. Затем аммиак быстро гидролизуется с образованием аммониевых ионов. В почве некоторая часть ионов аммония, либо из гидролизованного аммиака, либо из нитрата аммония, непосредственно ассимилируется растениями, но большая доля превращается в нитрат вследствие процесса нитрификации. Когда азот находится в форме нитрата, он более легко усваивается растениями напрямую» [4]. Несмотря на массовое применение, одной из проблем, связанных с употреблением жидких комплексных удобрений в качестве источника азота, состоит в том, что некоторая часть азота теряется после внесения разнообразными путями, такими как, испарение аммиака, денитрификацию до газообразного азота и вымывание нитрата. Считается общепринятым, что при применении ЖКУ потеря азота для таких удобрений составляет приблизительно от 30% до 60%. На сегодняшний день в нашей стране и за рубежом 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 нуждами растений. В этом абсолютно инновационном подходе предполагается, что может быть снижена доля потери азота, связанная с ускоренным высвобождением азотных удобрений. В то же время надо принимать во внимание, что при высоком содержании твердых веществ возможно образование твёрдой фазы вследствие снижения устойчивости ЖКУ.

Тем не менее, несмотря на перечисленные недостатки, жидкие комплексные удобрения являются достаточно привлекательными для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Именно по этой причине в области техники производства удобрений постоянно ведутся поиски усовершенствованных композиций и других методов получения концентрированного жидкого азотного удобрения, которое было бы более устойчивым, и имело меньшую склонность к выкристаллизации солей.

«Установлено, что температуры замерзания и выделение осадка из жидких комплексных удобрений могут быть снижены путем применения концентрированных карбамидоформальдегидных смол с контролируемым высвобождением азота» [6].

Синтез подобных карбамидоформальдегидных смол осуществляется в три стадии:

на первой стадии – происходит щелочная конденсация карбамида и формальдегида до мольного соотношения 1:2 с целью получения метилломочевины. Она проводится при участии щелочных агентов при повышенных температурах;

на второй стадии - происходит кислая конденсация, направленная на формирование метиленмочевины, перегруппировку метиленоксидных в метиленовые группы с одновременной эмиссией формальдегида. Данная реакция проводится при водородном показателе менее 7, ее окончание определяется тестом на смешиваемость реакционной массы с водой. В качестве кислых агентов наиболее распространенное применение нашли хлористый аммоний, муравьиная кислота или ее смесь в соотношении 9:1 с уксусной кислотой под названием «Мурукс», нитрат аммония, сульфат аммония и др.;

на третьей стадии – происходит реакция доконденсации с выделением низкомолекулярных соединений. После завершения кислой стадии в реакционную массу вносится вторая порция карбамида для получения требуемого мольного соотношения карбамид: формальдегид, формирования

оптимального фракционного состава смолы, ее свойств, содержания свободного и связанного формальдегида.

Каждая из перечисленных стадий характеризуется определенной длительностью, значением водородного показателя, температурным режимом. Их несоблюдение может негативно отразиться на рабочих показателях карбамидоформальдегидной смолы или же вызвать преждевременную желатинизацию продукта в самом аппарате.

Следует отметить, что структура карбамидоформальдегидных смол зависит от взятого формальдегидсодержащего продукта (таблица 5). Иными словами, она неодинакова при использовании формалина (37%-ного водного раствора формальдегида) и карбамидоформальдегидного концентрата следующего состава:

Таблица 5. Показатели качества карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85, вырабатываемого на ПАО «Тольяттиазот»

Наименование показателя	Норма для групп качества	
	I	II
1	2	3
Массовая доля общего карбамида, % масс.	23,5 – 25,0	24,5 – 25,5
Массовая доля общего формальдегида, % масс.	58,5 – 59,5	59,5 – 60,5
Мольное соотношение формальдегид: карбамид	4,9 – 5,2	4,6 – 5,0
Цвет по шкале Арна при T от 2 до 25 °С, не более	70	10
Содержание уроновых производных, % моль. ^{**}	0 – 12 [*]	-
Показатель вязкости по вискозиметру ВЗ-246 при 20 °С, не более	45	80
Водородный показатель	7,0 – 9,0	
Массовая доля сухого остатка, % масс.	0,3	0,5
Массовая доля метанола, % масс., не более ^{**}	0,3	0,2
Массовая доля метилольных групп, % масс., не менее	25 ^{**}	

Продолжение таблицы 5

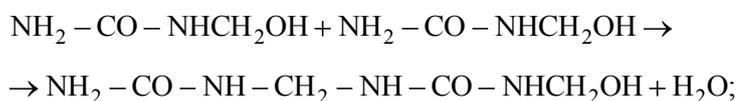
1	2	3
Буферная емкость, см ³ , не более	20**	15**
* Продукт с содержанием уроновых производных более 12 % масс. предназначен для использования в качестве антислеживающей добавки к карбамиду.		
** Определяется по требованию потребителя, но не реже двух раз в месяц.		

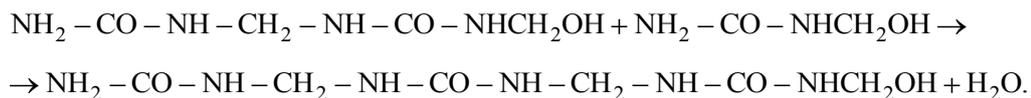
Если в случае взаимодействия формалина и карбамида образуются преимущественно $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ – метиллолмочевина и $\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OH}$ – диметиллолмочевина, то реакция карбамидоформальдегидного концентрата (КФ-концентрата) с карбамидом при том же конечном мольном соотношении формальдегида и карбамида завершается получением смеси, в которой содержатся моно-, ди- и триметиллолмочевины. Так как три первых метилолмочевины уже имелись в исходном КФ-концентрате, то можно прийти к выводу, что на стадии его щелочной конденсации с карбамидом образуется в основном молекула метилолмочевины. В щелочной среде или в присутствии аммиака триметилмочевина способна переходить в моно- и диметилмочевины.

Существующие различия во фракционном составе продуктов в основе которых - формалин и КФ-концентрата после первой стадии оказывает значительное влияние на ход последующей кислой конденсации. Большой объем исследований выполнен профессором Афанасьевым С.В. и другими.

Действительно, в случае использования формалина, формируются метиллолмочевины линейного строения в соответствии со следующей схемой.

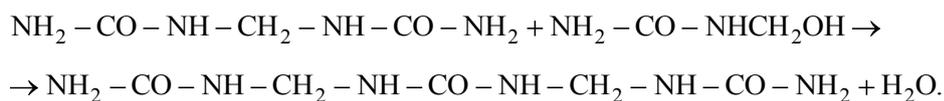
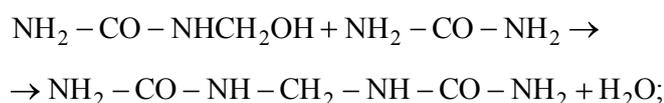
1. Поликонденсация метилолных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:



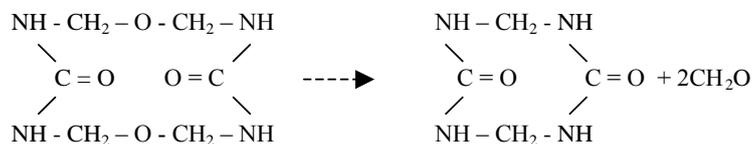
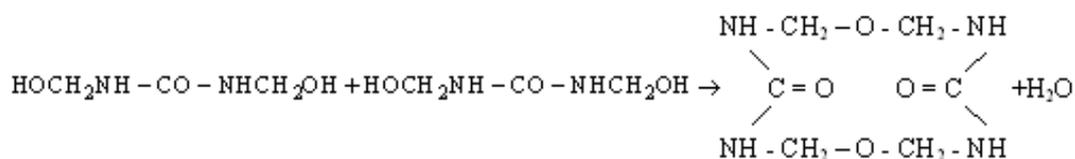


Образующиеся мостиковые звенья достаточно стабильны и с трудом подвергаются гидролитическому расщеплению.

2. Поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды:

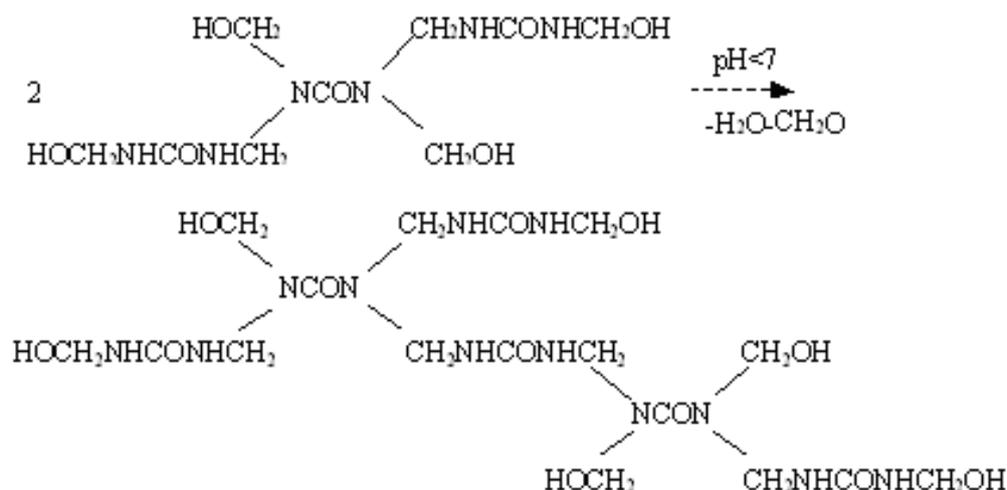


3. Поликонденсация диметилолмочевины с образованием диметиленэфирных связей (-CH₂-O-CH₂-) с выделением воды и формальдегида:



Длительность данной стадии зависит от условий ведения процесса – температуры и pH.

4. Поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды:

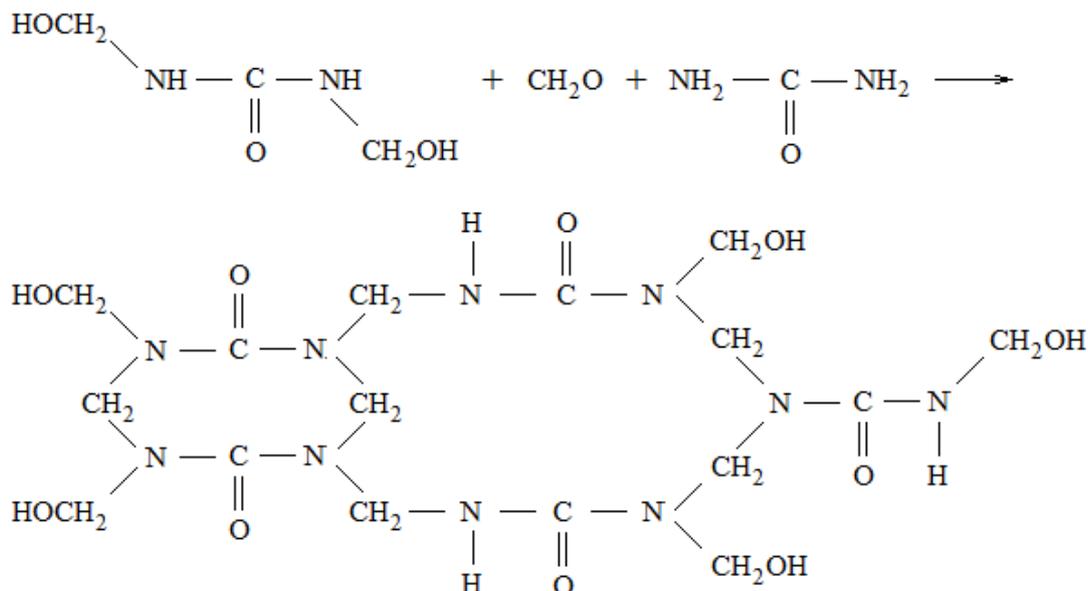


В случаях, когда молекулярная масса равна линейной и разветвленной молекулы последняя будет иметь меньшую длину и, следовательно, большую реакционную способность. Несмотря на большую среднюю численную молекулярную массу «разветвленной» смолы, она может характеризоваться низкой относительной вязкостью, определенной по стандартной методике.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наличие в КФ-концентрате сильно разветвленных молекул или его высокая функциональность по метилольным группам, а также формирование узлов разветвления на щелочной и кислотной стадиях получения КФК должны приниматься как недопустимые явления.

Чем выше мольное соотношение и ниже водородный показатель при синтезе карбаминоформальдегидного концентрата, тем выше вероятность появления узлов разветвления и снижается растворимость смолы в водных растворах. При повышенных значениях кислотности синтез КФК-85 сопровождается появлением уроновых и триазиновых производных, неблагоприятно влияющих на клеящие свойства карбаминоформальдегидного связующего.

В случае пониженного мольного соотношения формальдегид: карбамид (менее 2) в карбаминоформальдегидной смоле углубление процесса поликонденсации сопровождается образованием циклических структур, подтвержденных данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса.



Применение карбамидоформальдегидного концентрата позволяет синтезировать огромный список ассортимента высококонцентрированных смол, при смешивании которых с аммиачной селитрой увеличивается содержание связанного азота и образуются жидкофазные удобрения пролонгированного типа.

При добавлении к ним сульфата аммония или хлорида аммония, выступающих одновременно в роли азотных удобрений и в качестве кислотных реагентов, при необходимости композицию можно перевести в твёрдое состояние, при этом скорость реакции для её отверждения может регулироваться температурой и объемом вводимого катализатора. Этот же процесс протекает и при внесении жидкофазных удобрений в почву. Присутствующий в них в малых дозировках формальдегид оказывает позитивное влияние на всхожесть и урожайность некоторых сельскохозяйственных культур, что было подтверждено в работах ульяновских учёных.

Кислотные свойства хлорида и сульфата аммония обусловлены их гидролизом с понижением pH среды в соответствие с приведённой схемой:



Получаемую массу достаточно просто измельчать на существующих дробильных машинах. При необходимости, с целью получения чешуированного порошка можно применить технологическую установку, которая используется для производства аммиачной селитры.

Описанный способ может быть применен и для синтеза широкого ассортимента твёрдых наполненных удобрений пролонгированного действия. При этом в качестве наполнителя возможно применение природного минерала, на пример глауконита, который содержит хлористый калий, азофоску, иловый осадок с очистных сооружений и пр.

3.2. Технологические приёмы синтеза наполненных удобрений пролонгированного действия

Для синтеза новых удобрений пролонгированного действия использовали широко распространенные компоненты, такие как карбамид, КФК-85, сульфат аммония, сульфат калия, селитра аммонийная. Они были выбраны ввиду того, что на сегодняшний день эти компоненты хорошо изучены, доказаны их положительные свойства при выращивании сельскохозяйственных культур и за их доступность на отечественном рынке. Количественное содержание компонентов указаны в таблице 6.

Таблица 6. Количественное содержание компонентов

Компоненты	Количество масс.ч.					
	1	2	3	4	5	6
Карбамид	240	300	275	275	275	275
КФК-85	100	50	110	110	110	110
Сульфат аммония	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	-
Аммофоска	-	-	200	100	100	-
Сульфат калия	-	-	-	-	100	-
Селитра аммонийная	-	-	77	-	-	200

Опыт 1. Синтез карбамидоформальдегидного удобрения (КФУ-1).

В фарфоровый стакан, снабжённый мешалкой, помещали 100 мас.ч. карбамидоформальдегидного концентрата, содержащего 25 % масс. связанного карбамида, 60 мас. ч. формальдегида во всех формах и 15 мас. ч. воды и вносили дополнительно 240 мас. ч. карбамида. Содержимое при непрерывном перемешивании нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10 минут для полного связывания формальдегида в метилломочевине. По истечении указанного времени добавляли 6,8 мас. ч. сульфата аммония и нагревание продолжали ещё 5 минут. Затвердевшую массу выгружали, охлаждали и измельчали.

Опыт 2. Синтез КФУ-2 проводится аналогично опыту 1. Загрузка компонентов указана в вышеприведённой таблице. Установлено, что при увеличении на 25 % количества взятого карбамида и сокращении в два раза карбамидоформальдегидного концентрата композиция не переходит в твёрдое состояние при увеличении времени нагревания до 20 минут и температуры до 100°С. Это обусловлено сокращением количества метиленовых мостиков, определяющих растворимость композиции. После её охлаждения до комнатной температуры КФУ-2 переходит в твёрдое состояние и может быть измельчена механическим путём.

Опыт №3. Синтез карбамидоформальдегидного азотофосфатного удобрения пролонгированного действия КФУ-НФ -1.

Условия синтеза аналогичны опыту 1. После загрузки в фарфоровый стакан при непрерывном перемешивании 275 мас. ч. карбамида. 110 мас. ч. КФК-85 его содержимое нагревали до 85°С и выдерживали при этой температуре в течение 10 минут. За указанное время свободный формальдегид в КФК-85 полностью связался в метилломочевине, о чём свидетельствует исчезновение его запаха из реакционной смеси. После этого в стакан вносят 200 мас. ч. аммофоски. 6.8 мас. ч. сульфата аммония и спустя 5 минут выгружают, охлаждают и измельчают полученный продукт.

Опыт 4. Получение КФУ-НФ -2. Условия синтеза аналогичны примеру 3. Сокращение вдвое количества аммофоски не повлияло на время отверждения композиции на завершающей стадии.

Опыт №5. Синтез карбамидоформальдегидного удобрения пролонгированного действия КФУ-НРК.

Условия синтеза аналогичны опыту 4. Сульфат калия добавлен вместе с сульфатом аммония и аммофоской. Композиция затвердела примерно через 5 минут после ввода указанных компонентов.

Опыт №6. Синтез карбамидоформальдегидного удобрения КФУ-3. Условия синтеза КФУ-3 аналогичны опыту №5. При получении карбамидоформальдегидного удобрения из рецептуры исключены аммофоска и сульфат калия, а роль кислого агента выполнила аммонийная селитра.

При повышении температуры на стадии поликонденсации свыше 100°C отмечалось вспенивание раствора вследствие термического разложения с выделением газообразных продуктов. Можно предположить, что в этих условиях аммиачная селитра выступает также в роли окислителя. По указанной причине синтез КФУ-3 целесообразно проводить при температуре не более 85°C.

Для оценки эффекта пролонгации была предложена методика, сущность которой состояла в следующем.

Навеску тонко размолотого удобрения массой 5,00 г помещали в стакан объемом 100 см³ и из мерного цилиндра в него добавляли 50 см³ дистиллированной воды. Содержимое перемешивали при 20°C в течение 20 минут и выливали в стеклянную воронку с бумажным фильтром. Отфильтрованный осадок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и выдерживали в нём до постоянного веса при температуре 65 – 68°C.

Эффект пролонгации в % рассчитывали по формуле:

$ЭП = (g_1 - g_2) * 20$, где g_1 – масса фильтра и осадка после высушивания в шкафу, g_2 – масса бумажного фильтра.

Полученные данные приведены в таблице 7.

Таблица 7. Данные эффекта пролонгации

Удобрение	Эффект пролонгации. %
Карбамид	0
Амселитра	0
Сульфат аммония	0
КФУ-1	50
КФУ-2	12,4
КФУ-НФ - 1	36,2
КФУ-НФ -2	38,6
КФУ-НРК	21,8
КФУ-3	18,2

Из таблицы 7 следует, что в зависимости от состава получаемого удобрения эффект пролонгации варьирует в широких пределах. Это очень важно при подборе питательных веществ для сельскохозяйственных зерновых и овощных культур.

Поставлен ряд опытов, по апробации на тест-объекте Кресс-салате полученных азотных удобрений пролонгированного типа. В ходе постановки опыта, столкнулись с необходимостью более детального выбора сельскохозяйственных культур для проведения экспериментальной части и получения достоверных результатов. Так же существует необходимость в расчете дозировки, выбора способа внесения и концентрации полученных удобрений. Выполнение данных задач требует фундаментального исследования на различных культурах.

Вывод по 3 главе

На основе проведенных исследований по получению пролонгированных комплексных удобрений сделаны следующие выводы:

1. Получены новые виды пролонгированных азотных и комплексных NМg-удобрений, включающие в себя все формы азота;
2. Разработаны способы получения предлагаемых удобрений с улучшенными физико-химическими свойствами с использованием раскислителя (ил с очистных сооружений);
3. Опытным путем доказан положительный эффект пролонгации полученных удобрений;
4. Изучено влияние разработанных комплексных удобрений на тест-объекте Крессалат.

Заключение

В ходе диссертационного исследования был произведен анализ существующих на сегодняшний день способов получения азотных удобрений. Результат анализа показал, что, несмотря на все положительные эффекты от их внесения в почву существует большое количество проблем, связанных с их применением. К ним можно отнести высокую растворимость, закисление почвы и другие негативные последствия, требующие современных подходов при решении этих проблем.

В данной работе изучена проблематика накопления осадков сточных вод, рассмотрены существующие способы переработки иловых отложений очистных сооружений, предложены варианты переработки осадков сточных вод в качестве композиционной добавки при производстве удобрений.

В ходе проведения экспериментальной части опытным путем было установлено количественное содержание вредных примесей и тяжелых металлов в осадке сточных вод с очистных сооружений «Копань» Северного промышленного узла города Тольятти. По полученным данным сделан вывод, что он может быть использован в качестве компонента композиции при изготовлении различного вида удобрений, применяемых под посадки лесохозяйственных культур, расположенных вдоль автомагистралей, в питомниках по выращиванию декоративных и лесных культур, в разведении цветов, а также для рекультивации истощенных почв, окультуривании нарушенных земель и откосов вдоль автомобильных магистралей, при осуществлении рекультивации свалок ТБО. В ходе проведения опытной части обнаружено, что в иле содержится до 50% карбонатов, таким образом, исследуемый ил может выступать и в качестве раскислителя и в качестве органического минерального удобрения. Добавка минеральных удобрений усиливает питательные свойства ила.

Были выполнены обширные исследования по разработке азотных комплексных удобрений пролонгированного типа. В результате проведенных

экспериментов получено шесть новых видов удобрений пролонгированного типа, включающих в себя не только распространенные формы связанного азота, но и другие не менее важные для роста растений элементы, такие как: фосфор, калий и магний.

Для оценки синтезируемых комплексных удобрений впервые в отечественной научной литературе введен критерий пролонгации.

Опытным путем доказан положительный эффект пролонгации разработанных удобрений. Был сделан вывод, что в зависимости от состава получаемого удобрения эффект пролонгации варьирует в широких пределах. Это очень важно при подборе питательных веществ для сельскохозяйственных зерновых и овощных культур.

Поставлен ряд опытов, по апробации на тест-объекте Кресс-салате полученных азотных удобрений пролонгированного типа. В ходе постановки опыта, столкнулись с необходимостью более детального выбора сельскохозяйственных культур для проведения экспериментальной части и получения достоверных результатов. Так же существует необходимость в расчете дозировки, выбора способа внесения и концентрации полученных удобрений. Выполнение данных задач требует фундаментального исследования на различных культурах.

На настоящий момент достигнуты договоренности с работниками Государственного бюджетного профессионального образовательного учреждения Самарской области «Безенчукский аграрный техникум» о продолжении работы по изучению и исследованию разработанных удобрений, о проведении апробации его в качестве удобрений на посевных культурах.

Оглавление

1. Авдонин В.С. Научные основы применения удобрений / В.С. Авдонин. – М.: Колос, 1972. – 320 с.
2. Авдонин Н.С. Агрохимия/Н.С.Авдонин. - М.: МГУ, 1982. - 343 с.
3. Агрохимическая характеристика грунтов для сельскохозяйственных угодий Башкирской АССР. - Уфа, 1989. - 113 с.
4. Артикова Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Артикова. - М.: ФГБУ, 1988. - 325 с.
5. Atkinson V.W., Vux F., Kasan H.C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, 2016.
6. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2012. – 298 с.
7. 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.
8. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2015. – 520 с.
9. Ахметзянов М.Р. Роль биологических факторов в повышении плодородия почвы и продуктивности сельскохозяйственных культур / М.Р. Ахметзянов, И.П. Таланов. – Казань, 2010. – 152 с.
10. Бадина Г.В. Основы агрономии / Г.В. Бадина, А.В. Королев, Р.О. Королева. - Л.: Агропромиздат, 1988. - 429 с.
11. Бобринев В.П. Влияние удобрений на приживаемость, сохранность и рост культур сосны и лиственницы /В.П. Бобринев. - М.: ЦБНТИлесхоз,1982. - 24 с.

12. Будков В.Л. Технология получения и свойства сложных полимерных удобрений, содержащих мочевиноформальдегидные соединения / В.Л. Будков. - М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 40 с.
13. Вигдорчик Е.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин. – Л.: Химия, 1971. - 248 с.
14. Гаврилов В.С. Производство азотных удобрений / В.С. Гаврилов // Результаты агрохимических испытаний МФУ: сб. статей. - Ташкент: УЗИНТИ, 1965. – С. 189-194.
15. Giger W., Brunner P., Schaener C. 4 - Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. 2008.
16. Горловский Д.М. Технология карбамида / Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И. Кучерявый. - Л.: Химия, 1981. – 320 с.
17. Городецкий С.П. Влияние медленнодействующих и водорастворимых удобрений на превращение азота в почве и потери его от вымывания / С.П. Городецкий, Е.Г. Кохан, В.Г. Полипчук //Агрохимия. – М.: Наука, 1983. - № 8. - С. 37-45.
18. ГОСТ 30181-94 Удобрения минеральные. Методы определения азота. - Введен 1994-01-07. - М.: Изд-во стандартов, 1994. - 28 с.
19. Гречин И.П. Практикум по почвоведению / И.П. Гречин, И.С. Кауричев, Н.Н. Никольский, Н.П.Панов. - М.: Колос, 1964. - 423 с.
20. Гутиев И.О. Влияние азотного режима почвы на минеральное питание высокопродуктивных посевов озимых зерновых культур / И.О. Гутиев, Ю.И. Корчагина, А.М. Магурова и др.//Агрохимия. - М.:Наука, 1989. - №6. - С. 3-5.
21. Захаренко В.А. Мировые тенденции производства и использования минеральных удобрений / В.А. Захаренко // Агрохимия. – М.:Наука, 2000. - №5. – С. 14-15.
22. Заявка 2000129533/12 Сложное гранулированное удобрение пролонгированного действия с микроэлементами и способ его получения /

Гаврилин Г.Ф., Андреев Г.Д., Могилевская Е.М., Новиков А.П., Донских Н.А., Шелудько В.В., Вергунов В.Н.

23. Иванченко П.А. Биология древесных растений / П.Р. Иванченко, Л.Г. Дермугина, В.С. Каришин. – Обнинск: Наука и техника, 1981. – 132 с.

24. Измайлов С.Ф. Азотный обмен в растениях / С.Ф. Измайлов. - М.: Наука, 1986. – 320 с.

25. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. - М.: Мир, 1989. - 439 с.

26. Мазирян С.Е. Экономическая эффективность азотных и калийных удобрений при производстве и потреблении / С.Е. Мазирян. - М.: НИИТЭХИМ, 1974. – 112 с.

27. Капцынель Ю.М. Условия эффективного применения длительно действующих азотосодержащих удобрений. Обзорная информация / Ю.М. Капцынель, О.Ф. Казанцева. – Москва, 1989. - 42 с.

28. Крутько Н.П. Физико-химические основы и технология получения медленнодействующих минеральных удобрений с улучшенными физико-механическими и агрохимическими свойствами / Н.П. Крутько [и др.]. - М.: Химия, 1989. – 343 с.

29. Кузнецова А.Е. Получение карбамидоформальдегидных удобрений из концентрированных растворов / А.Е. Кузнецова // Химическая промышленность. – М., 1980. - № 1. - С. 22-24.

30. Лукманов А.А. Справочник агрохимика Республики Татарстан / А.А. Лукманов, С.Ш. Нуриев, И.Д. Далятшин. – Казань: Экспресс-Формат, 2012. –154 с.

31. Лукманов А.А. Состояние кислотности почв Республики Татарстан / А.А. Лукманов, С.Ш.Нуриев, Р.Р.Гайров // Достижения науки техники АПК. – 2013. № 12. –С. 8.

32. Макарова С.В. Применение макро и микроудобрений в лесных и декоративных питомниках востока, северо-востока таежной зоны (Лен. обл.):

автореферат дис. на соискателя учён. степ. канд. с-х наук / С.В. Макарова. - ЛТА, 1974. – 24 с

33. Мур Д. В. Тяжелые металлы в природных водах и почвах: контроль и оценка их влияния / Д.В. Мур, С. Рамамурти; пер. с англ. – М.: МГУ, 1989. – 290 с.

34. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с япон. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

35. Пат. РФ 2088554. Способ получения жидкого азотного удобрения / Орлова М.А., Горшкова Н.В., Горьков Т.Н - № 95907461/25; заявл. 09.21.1994; 27.08.1997, Бюл. № 12 – 9с.

36. Пат. РФ 2097367 Способ получения медленнодействующих удобрений / Иоганов К.М., Поповская О.А., Чичкин А.П., Любаков П.Н – № 92013717/25; заявл. 21.12.1992; опубл. 27.11.1997, Бюл. № 10 – 10с.

37. Пат. РФ 2104258 Способ получения гранул мочевины / Андре Фирмэн Кайаэрт (BE), Роже Альфонс Антонию (BE) - № 95106645/25; заявл. 05.08.1993; опубл. 10.02.1998, Бюл. № 11 – 12с.

38. Пат. РФ 2144012 Способ получения удобрения / Лухтала Ярмо (FI) - № 98101699/12; заявл. 26.07.1996; опубл. 10.01.2000, Бюл. № 14 – 12с.

39. Пат. РФ 2193546 Сложное гранулированное удобрение пролонгированного действия с микроэлементами и способ его получения / Гаврилин Г.Ф., Андреев Г.Д., Могилевская Е.М., Новиков А.П., Донских Н.А., Шелудько В.В., Вергунов В.Н - № 2000129533/12; заявл. 24.11.2000; опубл. 27.11.2002, Бюл. № 7 – 12с.

40. Пат. РФ 2194686 Композиции с регулируемым выделением удобрения и способы их получения / Тэйсма Эдзе Ян (NL), Терлинген Йоханнес Гейсбертус Антониус (NL), Алто Сейя Хелена (GB), Ван Катовен Хенрикюс Гейсбертус Адрианус (NL) - № 2000102710/12; заявл. 05.05.1998; опубл. 20.12.2002, Бюл. № 25 – 17с.

41. Пат. РФ 2226427 Способ получения гранулированного комплексного удобрения и линия для его осуществления / Азовкин А.В., Сикавин Г.И., Рон А.Я - № 2009133414/132009133414/13; заявл. 19.12.2001; опубл. 10.04.2004, Бюл. №12, 9с.

42. Пат. РФ 2231719 Вспененное карбамидоформальдегидное удобрение и способ его получения / Мелкозеров В.М., Нагорный Л.Д., Олейник В.В., Махновецкий А.Б., Максименко В.П., Мажайский Ю.А., Деевс.Ю., Бородычев В.В., Адьяевс.Б., Чапланова М.П - № 2003124002/15; заявл. 04.08.2003; опубл. 20.06.2004, Бюл. № 11 – 10с.

43. Пат. РФ 2236393 Комплексное удобрение / Балабушевич А.Г., Гливинский В.В., Уйбин В.А., Уйбин В.В., Уйбин О.В - № 2003137053/15; заявл. 24.12.2003; опубл. 20.09.2004, Бюл. № 9 – 11с.

44. Пат. РФ 2394799 Гранулированное азотное удобрение на основе аммиачной селитры и карбамида и способ его получения / Киселевич П.В., Кощеев В.А., Бойковс.В., Пономарёв Н.П., Наумов А.А., Хохлов В.М., Абрамов О.Б., Захарова О.М., Мухачёва Т.Е., Терещенко О.Л., Медянцева Д.Г - № 2008152020/15; заявл. 26.12.2008; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 11 – 14с.

45. Петухова Е.Н. Агрехимическая система применения удобрений / Е.Н. Петухова, В.Л. Папанова, Н.Х. Дудина. – М.: Агрехимиздат, 1986. – 349 с.

46. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. - Л.: Химия, 1989. – 352с.

47. Richard. E Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, 1983.

48. Романенко Н.Н. Технология гранулирования комплексных удобрений на основе мочевины, двойного суперфосфата и хлористого калия: дис. на соиск. учён. степ. канд. техн. наук / Н.Н. Романенко. - Пермь, 1983. – 215 с.

49. Рынок удобрений в России - 2015. Показатели и прогнозы. - электронный ресурс. – режим доступа: [http:// www.marketing.rbc.ru](http://www.marketing.rbc.ru), свободный.
50. Сабарова А.К. Влияние азотных удобрений на показатели сеянцев хвойных пород в Предкамье Республики Башкортостан / А.К. Сабарова, А.Р. Сафрина / Уфа: КГАУ, 2009. - Т. 76, Ч. 2. - С. 230-233.
51. Синолиций В.Г. Разработка безотходной технологии мочевино-формальдегидного удобрения: автореф. дис. на соиск. учён. степ. канд. техн. наук / В.Г. Синолиций. – Ташкент, 1985. - 20 с.
52. Слудняев В.М. Влияние азота и амселитры на рост сухих сосняков в зоне лиственных лесов / В.М. Слудняев // Лесной журнал. – Архангельск: Сафу, 1975. - № 4 - 8-13 с.
53. Solisio C., Lodi A., Veglio F. Bioleaching of zinc and aluminium from industrial waste sludges by means of thiobacillus ferrooxidans, 2001.
54. Тараханова Г.К. Формальдегидные составы для сельского хозяйства / Г.К. Тараханова, В.В Бутов. - М.: НИИТЭХИМ, 1985. - 51 с.
55. Технологический регламент ПАО «КуйбышевАзот»:// <http://www.kuazot.ru>, свободный.
56. ТУ 2181-629-00209023-02. Удобрения жидкие азотные «КАС». – Введ. 12.01.02. – 10 с.
57. Умаров М.М. Ассоциативная азотфиксация / М.М.Умаров -М.: МГУ, 1986. - 136с.
58. Норе J. Sewage Sludge. Disposal and Utilization, 1986.
59. Фридман К. А. Разработка пролонгированных азотных удобрений / К.А. Фридман // Получение пролонгированных растворимых азотных удобрений: сборник научных трудов - Ташкент: УзСНТИ, 1973. - С. 94-99.
60. Чемезов Г.К. Закономерности поведения тяжелых металлов в растениях при разной антропогенной нагрузке: автореф. дис. на соиск. учён. степ. / Г.К. Чемезов; ВИУА. - Москва, 1994.38 с.

61. Юдин Ф.А. Методика агрохимических исследований: учебное пособие для студентов сельхозвузов / Ф.А. Юдин. – М.: Колос, 1971. – С. 85-94.

62. Ягодин Б.А. Агрохимия: учебник для вузов / Б.А. Ягодин. – М.: Агропромиздат, 1989. – 639 с.