

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)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Разработка азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия

Студент	<u>А.С. Назарова</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Руководитель	<u>Ю.Н. Шевченко</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Консультанты	<u>С.В. Афанасьев</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
	<u>М.А. Четаева</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Аннотация

Тема бакалаврской работы: Разработка азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия.

Бакалаврская работа состоит из введения, 4 раздела, в том числе 11 рисунков, 8 таблиц, заключения, списка литературы, включая 5 иностранных источников. Общий объем работы составляет 49 страниц.

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

Ключевым вопросом в дипломной работе является разработка состава удобрения длительного действия с возможностью добавления органической добавки в виде ила.

Особое внимание уделено методу применения илового осадка в качестве источника органического и питательного вещества растений. Преимуществом переработки осадка сточных вод в сельскохозяйственную почву является низкая стоимость данного способа утилизации. Произведен анализ илового осадка и его влияния на окружающую среду.

В отдельной части подробно рассказывается о почвах Самарской области и влиянии на них микро- и макроэлементов, а также проводится анализ существующих удобрений.

В конце бакалаврской работы описаны проведенные эксперименты и представлены результаты исследования, сделаны выводы о проделанной работе.

Abstract

The title of the thesis is the Development of a prolonged-action nitrogen-phosphorus fertilizer.

The bachelor's thesis consists of an introduction, 4 sections, including 11 figures, 8 tables, conclusions, a list of references, including 5 foreign references. The total amount of work is 49 pages.

In the introduction, the urgency of the chosen topic was substantiated, the goal and objectives of the research were formulated.

The key issue in the thesis is the development of a long-acting fertilizer composition with the possibility of adding an organic additive in the form of silt.

Special emphasis is laid on the method of applying sludge as an organic and nutritional substance for plants. The advantage of recycling sewage sludge into agricultural soil is the low cost of this method of disposal. Also, the analysis of sludge and its impact on the environment was made.

The special part gives details about the soils of the Samara region and the impact of minor and major nutrients on them, as well as about the analysis of existing fertilizers.

Finally, the bachelor's thesis describes the performed experiments and presents the results of the study, conclusions on the work done.

Содержание

Введение	5
1 Качественный анализ почв	6
1.1 Агрохимические свойства основных типов почв Самарской области	6
1.2 Технологические требования к почвам	8
1.3 Химический состав почвы	10
2 Исследование существующих удобрений	15
2.1 Обзор минеральных удобрений	15
2.1.1 Основные виды азотных удобрений	15
2.1.2 Анализ фосфорных удобрений	16
2.1.3 Исследование калийных удобрений	18
2.2 Обзор органических удобрений	19
3 Активный ил сточных вод с очистных сооружений	21
3.1 Исследование образования активного ила на предприятиях при биологической очистке сточных вод	21
3.2 Утилизация активного ила сточных вод	22
3.3 Анализ отработанного активного ила	25
3.4 Влияние иловых площадок на окружающую среду	27
4 Технология разработки состава азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия	30
4.1 Разработка состава удобрения пролонгированного действия	30
4.2 Технология производства удобрений	34
4.3 Методика получения составов удобрения	36
4.4 Исследование составов удобрения на растворимость	38
4.5 Доза и сроки внесения удобрения	39
Заключение	45
Список используемых источников	46

Введение

На сегодняшний день существующие удобрения не обладают пролонгированным действием, а на очистных сооружениях химических предприятий образуется избыточное количество ила. Решением данных проблем является разработка удобрения пролонгированного действия с возможностью добавления активного ила.

Цель работы: разработать ассортимент удобрения пролонгированного действия, подобрать оптимальное соотношение компонентов и выдать практические рекомендации по использованию илового осадка с очистных сооружений.

Задачи:

- 1) Исследовать способы утилизации отработанного илового осадка, их достоинства и недостатки.
- 2) Проанализировать существующие минеральные и органические удобрения, их достоинства и недостатки.
- 3) Провести экспериментальные исследования составов удобрения пролонгированного действия.
- 4) Разработать технологическую схему производства удобрения пролонгированного действия.

1 Качественный анализ почв

1.1 Агрохимические свойства основных типов почв Самарской области

Плодородие почв определяется таким критерием как содержание в почве подвижных питательных веществ и гумуса. Больше всего гумуса содержится в типичных чернозёмах (в метре слоя до 800–900 т/га), меньше всего – в светло-серых и серых почвах (80–270 т/га).

От качественного и количественного состава гумуса зависят такие свойства почв как биологические, агрофизические и агрохимические, а также её водный и тепловой режимы.

Чернозёмные почвы нашей области практически не отличаются по показателям гидролитической кислотности, суммы поглощенных оснований и степени насыщенности основаниями, что можно увидеть в таблице 1 [44].

Таблица 1 – Характеристика почв Самарской области

Показатель	Чернозёмы			Тёмно-каштановые почвы
	Оподзоленные и выщелоченные	Типичные	Обыкновенные	
рН солевой вытяжки	5,8-6,1	6,5-6,7	6,4-6,7	6,9-7,3
Гидролитическая кислотность мг-экв/100г почвы	3,4-3,8	1,6-1,9	1,8-2,1	-
Степень насыщенности основаниями, %	90-91	89-99	93-96	100
Валовый азот, %	0,35-0,41	0,39-1,51	0,39-0,42	0,16-0,24
Валовой фосфор, %	0,14-0,20	0,17-0,22	0,19-0,21	0,07-0,24

Продолжение таблицы 1

Показатель	Чернозёмы			Тёмно-каштановые почвы
	Оподзоленные и выщелоченные	Типичные	Обыкновенные	
Валовой калий, %	1,73-2,09	1,66-2,11	2,11-2,19	0,87-2,31
Гидролизуемый азот, мг/кг	79-87	89-129	127-141	42-107
Подвижный фосфор, мг/кг	98-122	148-168	157-163	18-61
Обменный калий, мг/кг	106-108	161-204	198-209	93-264

Большая часть почв области (около 80%) имеют глинистый и тяжелосуглинистый механический состав. Среднесуглинистые почвы механического состава занимают около 11% территории области, легкие почвы (легкосуглинистые и супесчаные) 7% и песчаные всего лишь 2%. Механический состав почв в лесостепной зоне нередко представляет собой крупнообломочный материал в виде щебня и камня. Южная часть области ковыльно-типчаковые степи распаханы и в естественном состоянии практически отсутствуют. В поймах рек луга в основном заливные.

В последнее время в Самарской области исчезают чернозёмы с высоким содержанием гумуса (свыше 8 %).

В области обеспеченность пахотных почв гумусом по состоянию на 01.01.2017 составляет 4,22% [42].

Деградация почв происходит в результате эрозии почв и снижения нормы внесения удобрений [20]. Под влиянием эрозионных процессов в комплексе с другими факторами в почвах происходят негативно влияющие на нее процессы, такие как уменьшение содержания гумуса и потеря необходимых растениям элементов питания (дегумификация). Наблюдается ослабление биологической активности и ухудшается водно-физический

баланс почв. Разнообразие почвенного покрова Самарской области можно увидеть на рисунке 1.

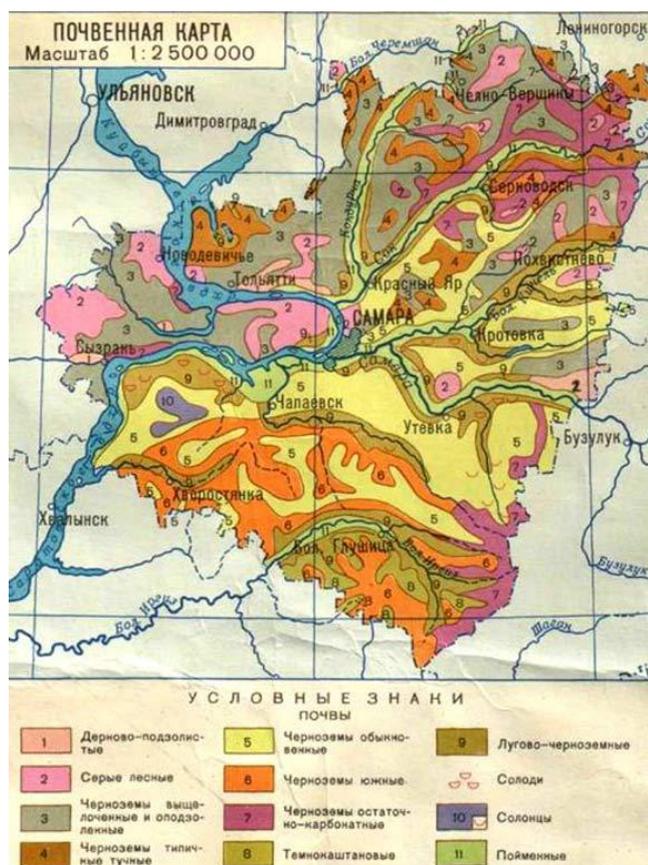


Рисунок 1 – Почвенная карта Самарской области

1.2 Технические требования к почвам

Загрязнение почвы – это процесс деградации почвенного покрова, при котором происходит увеличение содержания в нем химических веществ. Деградация почв за счет влияния на них пестицидов, ядохимикатов является одной из экологических проблем.

В качестве оценки загрязненности почвы используют показатель ПДК (предельно допустимых концентраций) или ОДК (ориентировочно допустимых концентраций) химических загрязнений [12].

Дополнительно к ПДК для оценки состояния почв используется индекс санитарно-показательных организмов. Нормы показателей можно увидеть в таблице 2.

Таблица 2 – Санитарно - эпидемиологические требования к качеству почв

Наименование показателя	Значение
Массовая концентрация примесей токсичных элементов (валовое содержание и подвижные формы), в том числе отдельных элементов, мг/кг сухого вещества, не более *:	Ниже или на уровне норм, установленных Роспотребнадзором
Валовое содержание – свинца	130,0
- кадмия	2,0
- ртути	2,1
- никеля	80,0
- мышьяка	10,0
- цинка	220,0
- меди	132,0
Подвижные формы – свинца	6,0
- цинка	23,0
- меди	3,0
- никеля	4,0
- хрома (III)	6,0
Массовая концентрация остаточных количеств пестицидов в сухом веществе, в том числе отдельных их видов, мг/кг сухого вещества, не более:	
- ДДТ и его метаболиты (суммарные количества)	0,1
Эффективная удельная активность естественных радионуклидов, Бк/кг сухого вещества, не более	300
Удельная эффективная активность техногенных радионуклидов (ACs/45 + ASr/30), относительные единицы, не более	1
Массовая концентрация бенз(а)пирена, мг/кг сухого вещества, не более**	0,02
Массовая концентрация хлорбифенилов**, мг/кг сухого вещества, не более, в т. ч:	
- полихлорбифенилы	0,06
- пентахлорбифенилы	0,1
- трихлорбифенилы	0,1
Индекс санитарно-показательных микроорганизмов, кл./г:	
- колиформы	1-9
- энтеробактерии	1-9
Наличие патогенных и болезнетворных микроорганизмов, кл./г, в том числе энтеробактерий (патогенных серовариантов кишечной палочки, сальмонелл, протей), энтерококков (стафилококков, клостридий, бацилл, энтеровирусов)	Не допускается

Продолжение таблицы 2

Наименование показателя	Значение
Наличие жизнеспособных яиц и личинок гельминтов, экз./кг, в том числе нематод (аскаридат, трихоцефалов, стронгилят, стронгилоидов), трематод, цестод	Не допускается
Наличие личинок и куколок синантропных мух, экз./кг	Не допускается
* Определение содержания токсичных веществ проводится не реже одного раза в год. ** В случае применения торфа при производстве тепличных грунтов определяют в них содержание бенз(а)пирена, хлорированных бифенилов.	

1.3 Химический состав почвы

В настоящее время в растениях обнаружено свыше 80 элементов периодической системы Менделеева. Минеральные элементы растения получают из почвы вместе с водой [18].

Химические элементы в зависимости от количественного содержания элемента в тканях организма делят на макро- и микроэлементы. Химический состав питания растений представлен на рисунке 2.

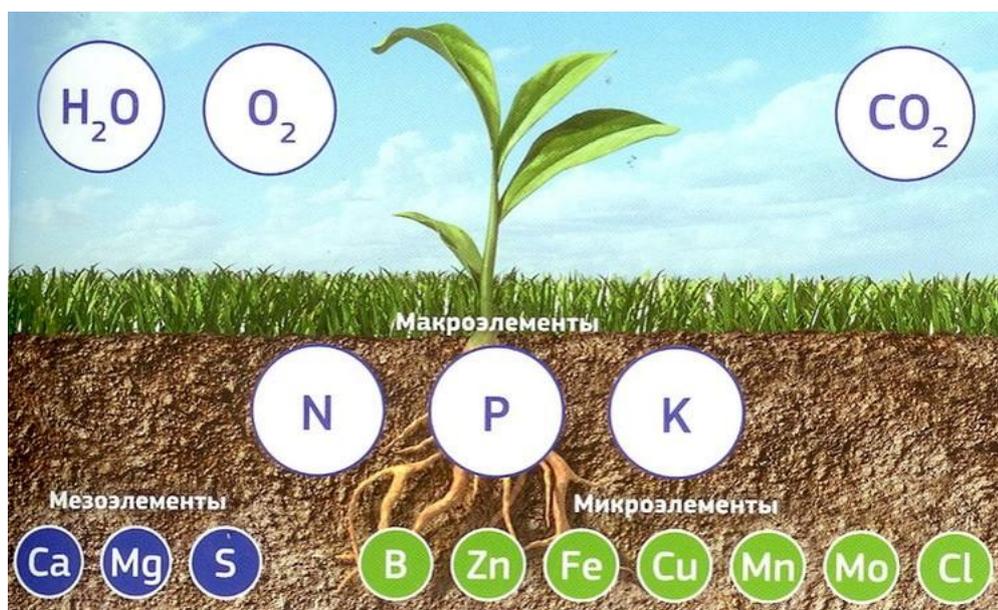


Рисунок 2 – Макро- и микроэлементы в почве

К макроэлементам относятся азот, фосфор, сера, калий, магний, кальций. Их концентрация в растениях достигает десятков или сотен

микромоль на 1 г сухой массы. К группе микроэлементов относят бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, хлор, их концентрация в почве не превышает нескольких микромоль на 1 г сухой массы. Элементы из почвы растения потребляют в различной форме. Формы употребления этих элементов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Формы употребления химических составляющих питания растениями

Элемент	Ионная форма в почве	Элементы	Ионная форма в почве
Азот	$\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-$	Кремний	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-, \text{HSiO}_3^-$
Фосфор	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$	Кобальт	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$
Калий	K^+	Марганец	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$
Кальций	Ca^{2+}	Медь	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$
Алюминий	$\text{Al}^{3+}, \text{Al H}_2\text{O}_6^{3+}$	Молибден	MoO_4^{2-}
Железо	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Сера	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_2$
Цинк	Zn^{2+}	Бор	$\text{H}_2\text{BO}_3^-, \text{H}_4\text{BO}_7^{2-}$
Магний	Mg^{2+}	Селен	SeO_4^{2-}
Натрий	Na^+		

Азот один из главных элементов в питании растений. Большая часть азота почв содержится в органическом веществе. Он участвует в образовании белков, нуклеиновых кислот, аминокислот.

При недостатке азота снижается количество урожая и ухудшается качество продукции. Стебли, листья и плоды начинают уменьшаться в размере. Листья меняют цвет и с течением времени опадают. Избыточные дозы азота снижают интенсивность воздействия фосфора, калия, кальция, магния, меди, железа, марганца и цинка на растения [21].

Азотное голодание наблюдается в дерново-подзолистых почвах, песчаных и супесчаных.

Азот закапывают в почву весной, так как при перекапывании он испаряется.

Фосфор является незаменимым элементом питания растений. Он содержится в ферментах и нуклеиновых кислотах, таких как

дезоксирибонуклеиновая (ДНК) и рибонуклеиновая (РНК), участвующих в синтезе белка. Фосфор влияет на оплодотворение и созревание плодов. Благодаря его свойствам растения становятся более устойчивы к засухам и морозам.

Недостаток фосфора приводит к замедлению развития растений. Листья приобретают зеленовато-серый цвет, а затем фиолетово-красный. Переизбыток фосфора значительно препятствует поступлению в растения меди, железа и марганца.

В особенности нуждаются в фосфоре подзолистые почвы.

Фосфор можно вносить в любое время года. Однако, благоприятнее удобрять в конце летнего сезона, чтобы укрепить растения к зиме.

Калий оказывает влияние на обменные процессы в клетке, обеспечивает транспорт растворимых углеводов, повышает количество воды в растениях, контролирует физико-химический баланс в протоплазме клетки. За счет калия плодовые и овощные культуры лучше хранятся, растения более устойчивы к развитию корневой гнили, легче переносят засуху и морозы.

При дефиците калия на листьях появляется характерный налет и рыжие точки, сами же листья остаются зелеными. Калий сокращает воздействие на растения кальция и магния [19].

Нехватка калия наблюдается в песчаных и супесчаных почвах.

Калий вносят в почву осенью и весной. Калий в виде соединения с хлором применяют в конце лета, для того чтобы выветрился хлор.

Кальций участвует в белковом и углеводном обмене, сокращает вредоносное влияние токсичных соединений на растения.

Дефицит кальция замедляет рост новых листьев, на них образуются пятна, листья желтеют и заблаговременно отмирают, медленно развивается корневая система.

Магний играет огромную роль в процессе фотосинтеза, принимает участие в модификации соединений фосфора, отвечающих за дыхание, повышает азотный обмен [9].

Недостаток магния можно определить по увяданию и засыханию листьев. У плодовых растений рано опадают плоды и появляются тёмные прожилки на листьях.

Цинк повышает устойчивость растений к морозам, отвечает за белковый, фосфорный и углеводный обмен.

Недостаток цинка характеризуется хлорозом, задержкой роста растений, мелкими листьями и их побелением, уменьшается содержание крахмала, ауксинов и сахарозы [6].

Бор оказывает положительное влияние на фотосинтез и нуклеиновый обмен. Он необходим для прорастания пыльцы. Ключевую роль бор играет в участии в обмене ауксинов и фенольных соединений.

При дефиците бора отмечается нарушение в обмене нуклеиновых кислот, белков и углеводов, а также в процессах дыхания и фотосинтеза. Ухудшается развитие плодов, процесс оплодотворения, нарушается синтез, корнеплоды поражаются гнилью, бактериями, вирусами и грибковыми заболеваниями. Плоды имеют горький привкус, скручиваются и опадают листки [7].

Марганец участвует в биологическом окислении, повышает уровень усвоения азота и способность тканей удерживать воду, влияет на урожай.

Недостаток марганца приводит к хлорозам, появляется серая пятнистость.

Внесение марганца необходимо в серых лесных, солончаковых, каштановых, слабощелочных черноземах, а также на сильных известняках с рН от 6 до 8.

Кобальт образует комплексы, активизирующие молекулу азота, ускоряет прорастание и накопление пыльцы, увеличивает темпы роста и развития растений. Улучшает усвоение кальция.

Медь принимает участие в дыхании, ауксиновом обмене, а также углеводном, азотном и водном обмене. Увеличивает стойкость растений к морозам, жаре и засухе.

С повышением рН от 5,5 до 6,0 снижается доступность меди. В условиях нехватки меди наблюдается задержка роста и цветения, хлороз, увядание и гибель растений [35].

Железо участвует в синтезе хлорофилла, в процессе дыхания.

Железное голодание приводит к хлорозу, нарушению образования хлорофилла, происходит пожелтение всего листка. Недостаток железа встречается как на щелочных, так и на кислых почвах, богатых кальцием и магнием соответственно.

Сера участвует в окислительно-восстановительных процессах, синтезе хлорофилла, содержится в белках и аминокислотах, а также в других соединениях, участвующих в метаболизме клеток.

Дефицит серы отрицательно сказывается на качестве и количестве урожая, останавливается развитие растений. Листья уменьшаются в размере и приобретают зелено-желтую окраску. Недостаток серы по симптомам схож с азотным голоданием.

Нехватку серы остро ощущают на себе дерново-подзолистые, малогумусные и легкие почвы.

2 Исследование существующих удобрений

2.1 Обзор минеральных удобрения

Минеральные удобрения производят на химических предприятиях. В зависимости от содержания различных элементов они делятся на азотные, фосфорные и калийные [8]. Минеральные удобрения хорошо растворяются в почве и эффективно используются растениями. Некоторые виды минеральных удобрений изображены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Минеральные удобрения

2.1.1 Основные виды азотных удобрений

Азотные удобрения - органические и неорганические минеральные удобрения, содержащие азот, благодаря которому повышается урожайность. Производство азотных удобрений является одной из главных отраслей не только сельского хозяйства, но и химической промышленности России. Это обусловлено тем, что азот важнейший элемент, обеспечивающий рост и развитие растений. Поэтому азотные удобрения широко применяются как подкормка для растений. Вдобавок ко всему производство азотного удобрения дешевый процесс. Это является еще одним фактом для высокого спроса данного удобрения [32].

Карбамид (мочевина) применяется в сельском хозяйстве с давних времен. Получают ее взаимодействием аммиака и диоксида углерода.

Представляет собой кристаллическое вещество белого или желтоватого цвета. Содержание азота в мочеvine составляет около 46,2%. Карбамид эффективен в качестве удобрения для овощных и плодовых культур. В почве азот переходит из амидной формы в аммиачную, а после в нитратную. Так как химический состав изменяется медленно, карбамид гарантирует пролонгированное действие на растения. Мочевину нельзя вносить в почву вместе с другими удобрениями. Еще одним недостатком мочевины является ее быстрое растворение в воде. Следовательно, действие ее очень мало [22].

Аммиачная селитра одно из эффективных азотных удобрений. Ее получают путем нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком. В состав аммиачной селитры входят азот (26 - 34,4%) и сера (3 - 14%). Главное достоинство аммиачной селитры в том, что она не теряет своей эффективности при холодах и сильных морозах. Нитрат аммония используют в качестве источника азота для подкормки ягодных, плодовых и овощных культур. Вносят в почву весной и в начале лета. Нельзя смешивать с известковыми веществами, золой и суперфосфатом [33].

Сульфат аммония получают улавливанием серной кислотой аммиака из газов, образующихся в процессе коксования каменного угля. В его составе 20,5 – 21% азота и 24% серы. Сульфат аммония имеет белый или сероватый цвет в зависимости от наличия органических примесей. Серноокислый аммоний обменно поглощается почвой и хорошо усваивается ею. Сульфат аммония используют в качестве основного удобрения, а также применяют для поверхностных подкормок озимых зерновых культур. Его можно вносить под все культуры, особенно под те, которые положительно отзываются на серу [31].

2.1.2 Анализ фосфорных удобрений

Фосфорные удобрения относятся к минеральным удобрениям, содержащим фосфор, используемый для улучшения фосфорного питания растений. Наиболее известные фосфорные удобрения: суперфосфат, двойной

суперфосфат, аммофос, фосфоритная мука. На сегодняшний день объем производства чистых фосфорных удобрений, таких как суперфосфат, двойной суперфосфат в России и в мире очень мал. Сам же фосфор в качестве питательного вещества в основном входит в комплексные минеральные удобрения.

Простой суперфосфат представляет собой порошок или гранулы серого цвета и имеет химический состав: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Гранулированный суперфосфат в отличие от порошкообразного содержит больше фосфора (до 26%). Содержание усвояемой формы P_2O_5 составляет 16-20%. Это фосфорное удобрение получают с помощью обработки апатита или фосфорита серной кислотой. Большая часть фосфорной кислоты, содержащейся в суперфосфате, растворяется в воде и легко поглощается растениями. В составе удобрения находится около 6% азота, 10% серы, 17% кальция, 0,5% магния. Качество суперфосфата оценивается содержанием усвояемой формы P_2O_5 .

Двойной суперфосфат имеет формулу $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Получают разложением природного фосфата фосфорной кислотой. Концентрация фосфора в двойном суперфосфате превышает его содержание в простом суперфосфате в 2-3 раза до 45% и выше. Суперфосфат двойной повышает качество и количество сельскохозяйственной продукции, увеличивает созревание урожая. Как и простой суперфосфат его, можно вносить под все культуры. Вносить его в землю необходимо ранней весной или осенью (после уборки урожая) [10].

Фосфоритная мука - фосфорное удобрение в виде порошка серого или коричневого цвета. Химический состав фосфоритной муки: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{CaCO}_3$. Получают фосфоритную муку тонким размолом фосфоритов. Содержание P_2O_5 в удобрении в виде фосфата кальция составляет 19-30% в зависимости от сорта фосфоритной муки. Так как фосфат кальция плохо растворим в воде, фосфоритная мука усваивается растениями только на кислых почвах – дерново-подзолистых, торфяных и

серых лесных. Благоприятное воздействие на почву оказывает ее совместное внесение с кислыми удобрениями. Достоинствами фосфоритной муки являются её дешевизна и длительное действие [34].

2.1.3 Исследование калийных удобрений

Калийные удобрения – минеральные удобрения, главным питательным элементом в которых выступает калий. Доля калия в удобрениях определяется процентным содержанием K_2O . Калийные удобрения имеют высокую кислотность, поэтому преимущественно их вносят вместе с известью или с удобрениями, содержащими кальций. На черноземах, имеющих щелочную среду, калийные удобрения оказывают положительное воздействие на растения.

Сульфат калия — это высококонцентрированное удобрение. Представляет собой мелкий кристаллический порошок белого цвета с желтоватым оттенком. Содержание K_2O колеблется от 46 до 50%. Получают методом комплексной переработки полиминеральных калийных руд [19]. По сравнению с другими калийными удобрениями сульфат калия увеличивает урожай винограда, гречихи и табака, а также часто используется в овощеводстве. Присутствие серы в удобрении благоприятно влияет на продуктивность бобовых. Однако среди плюсов сульфата калия, можно выделить минусы. Его стоимость намного выше, чем всех других калийных удобрений.

Хлористый калий представляет собой белую кристаллическую соль. Процентное содержание калия – 52–62%. Можно без ограничений смешивать с другими удобрениями. Внесение хлорида калия в почву увеличивает стойкость к заболеваниям, а также морозостойкость и засухоустойчивость растений, повышает качество и количество урожая. Чтобы снизить воздействие хлора, хлористый калий следует вносить осенью, так как зимой он вымоется вместе с осадками.

Калийная селитра – универсальное удобрение. Нитрат калия благоприятно влияет на большинство культур и его можно заделывать на любых почвах. Главное преимущество калийной селитры в том, что калия в ней содержится в 3 раза больше, чем азота. Такая особенность позволяет применять данное удобрение как в период вегетации, так и до образования завязи.

2.2 Обзор органических удобрений

На ряду с минеральными удобрениями также используют органические.

Органические удобрения – самый древний источник элементов питания для почвы и растений. Они представляют собой разлагающиеся остатки растений и животных или отходы жизнедеятельности организмов. Во всем мире в сельском хозяйстве на сегодняшний день ежегодно применяется более 4 млрд т органических удобрений. Они оказывают комплексное действие, увеличивают количество урожая сельскохозяйственных культур и улучшают его качество, положительно влияют на плодородие почвы, увеличивают содержание гумуса и питательных элементов, улучшают агрофизические и агрохимические свойства, водный и воздушный баланс почвы. Органические удобрения представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 – Органические удобрения

Одним из таких удобрений является торф, применяемый в качестве подкормки. Химический состав торфа представлен углеродом (50-60%), водородом (5-6,5%), кислородом (30-40%), азотом (1-3%) и серой (0,1-1,5%). Он помогает повысить влаго- и воздухопроницаемость, улучшить пористость и питательный состав почвы. Кроме этого, внесение торфа способствует оздоровлению грунта, снижению уровня нитратов, ослаблению действия пестицидов. За счет содержания гуминовых и аминокислот он благоприятно действует на рост и развитие растений.

Также для обогащения почвы в качестве удобрения используют солому. При влажности 16% она богата такими питательными веществами как азот - 0,5%, оксид фосфора - 1,0%, оксид калия – 35-40%, в небольших количествах содержит углерод, кальций, магний и серу. Применение соломы увеличивает содержание гумуса в почве, повышает урожайность зерновых культур [17].

Навоз считается лучшим и ценным органическим удобрением, содержащим множество необходимых микроэлементов. Он обогащает почву органическими веществами и улучшает ее структуру. В навозе содержится примерно 0,5% азота, 0,6% калия и 0,3% фосфора. В качестве удобрения его применяют в составе компостов. Главный недостаток навоза состоит в том, что в нем обитает много возбудителей болезней растений.

С давних времен самым дешевым и действенным удобрением считается зола. В ней содержится 7% фосфора, 14% калия, 30-40% кальция. Богата зола железом, бором, молибденом, цинком, магнием и другими нужными растениям веществами. Зола не содержит хлор, что считается одним из ее плюсов, ведь некоторые растения негативно реагируют на него. Можно сделать вывод, что она применима для удобрения всех плодовых и овощных культур. Зола благоприятно влияет на структуру и качество земли, понижая ее кислотность. Она обогащает почву полезными веществами, помогает в борьбе с вредителями и заболеваниями сельскохозяйственных культур [16].

3 Активный ил сточных вод с очистных сооружений

3.1 Исследование образования активного ила на предприятиях при биологической очистке сточных вод

На химических предприятиях действует множество очистных сооружений сточных вод. Их цель состоит в очистке сточных вод для их использования в дальнейшем. В процессе очистки образуется осадок избыточного активного ила в виде хлопьевидной массы бурого цвета, которую необходимо утилизировать [41].

Типичная схема очистки сточных вод с образованием избыточного активного ила представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 - Схема очистки сточных вод

Очищение сточных вод начинается, как только стоки оказываются в очистных сооружениях. Попадая в приемную камеру, сточные воды проходят первичную обработку (фильтрацию). После фильтрации они направляются в аэротенк, где происходит их окисление кислородом. Из аэротенка жидкость перекачивается во вторичный отстойник, где ил оседает на дно, а вода идет на выход. Не осевший ил из вторичного отстойника возвращается обратно в аэротенк. Со дна аэротенка осевший ил направляется в стабилизатор отработанного ила, где ил накапливается в процессе очистки сточных вод. Легкие фракции ила попадают в приемную камеру, в результате цикл замыкается.

3.2 Утилизация активного ила сточных вод

Одной из экологических проблем в современном мире является утилизация осадков сточных вод, в том числе утилизация активного ила. В Российской Федерации каждый год образуется порядка 2 млн т осадков сточных вод очистных сооружений в расчете на сухое вещество [43]. В настоящее время методы удаления включают сжигание, захоронение и применение на местах для сельскохозяйственного использования.

Главным направлением утилизации активного ила сточных вод является его использование в виде удобрения в сельском хозяйстве, что обусловлено содержанием в нем азота, фосфора, органических веществ, а также других микроэлементов и макроэлементов [40]. Иловый осадок представляет собой хороший источник питательных веществ для роста растений и для улучшения физических свойств почвы. Из-за высокого содержания органического вещества осадок сточных вод может улучшить физические, химические и биологические свойства почв [38]. Таким образом, применение активного ила помогает уменьшить эрозию почвы и улучшает ее как среду для роста растений. Эффективность ила как удобрения позволяет снизить затраты на азотные и фосфорные минеральные удобрения и может улучшить урожайность сельскохозяйственных культур на обработанных осадком почвах. Достоинством переработки осадка сточных вод в сельскохозяйственную почву является низкая стоимость данного способа утилизации. Однако этот метод не может быть применим, если в иле присутствуют тяжелые металлы и вредные вещества, что свойственно для химических предприятий [26]. Требования к свойствам ила представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Агрохимические показатели илового осадка

Наименование показателя	Норма
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	20
Реакция среды (рН _{сол})	5,5-8,5*

Продолжение таблицы 4

Наименование показателя	Норма
Массовая доля общего азота (N), % на сухое вещество, не менее	0,6
Массовая доля общего фосфора (P ₂ O ₅), % на сухое вещество, не менее	1,5
* Осадки, имеющие значение реакции среды (рН _{сол} вытяжки) более 8,5, могут использоваться на кислых почвах в качестве организоизвестковых удобрений.	

Химический состав илистого осадка варьируется по компонентам в таких пределах: рН — 5,5–6,9, углерод — от 20–28 до 44,0–75,8, азот — от 1,6–7,0 до 3,3–9,8, фосфор — от 0,9–3,9 до 0,3–8,0, калий — 0,1–0,9 (% на сухое вещество); кроме того, медь — 200–1600, цинк — 300–1300, кадмий — 6–45, свинец — 30–350, хром — 500–600, никель — 52–110 (мг/кг сухого вещества) [13].

Также перед применением илового осадка в составе удобрения необходимо проводить санитарно-бактериологические и санитарно-паразитологические анализы. Нормы показателей по ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 и СанПиН 2.1.7.573-96 представлены в таблице 5 [11, 30].

Таблица 5 – Санитарно-бактериологические и паразитологические показатели

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

В качестве удобрения можно использовать ил, предварительно подвергнутый обработке, которая гарантирует его последующую незагниваемость [15].

Сжигание — это процесс окисления органической части осадков до нетоксичных газов и золы. Такой метод утилизации позволяет уменьшить в объеме в несколько десятков раз органические отходы [28].

Для данного процесса необходимо большое количество тепла, использование специального оборудования, а также требуются затраты на транспортировку к месту утилизации, что является недостатком данного метода из-за высокой стоимости.

Одним из способов переработки илового осадка является захоронение. Захоронение — метод, основанный на складировании активного ила на специальных площадках. В настоящее время этот метод является наиболее распространенным методом утилизации активного ила [37].

Однако накопление отработанного ила приводит к загрязнению почв, растительности, поверхностных и подземных вод, вследствие выделения биогаза в атмосферу и является затратным способом.

Физико-химическая природа илового осадка обуславливает в нем высокое содержание связанной влаги. Влажность осадка в процессе обработки и после её завершения различна. Активный ил, подсушенный на иловых площадках или механически обезвоженный, содержит 75–85% влаги. Термическая сушка представляет собой сложный процесс взаимодействия влажного осадка с окружающей средой, в результате которого влага из осадка переходит в окружающую среду.

При выдерживании обезвоженного осадка в естественных условиях в зависимости от внешних факторов и её продолжительности влажность может колеблется в пределах от 30 до 60%. Остаточная влажность при термической сушке составляет 10–20%. Масса осадка за счёт потери влаги снижается в несколько раз. Помимо остаточной влаги в составе сухого осадка присутствуют тяжелые металлы, минеральные и органические соединения [23]. Процентное содержание веществ в осадке можно увидеть на рисунке 6.

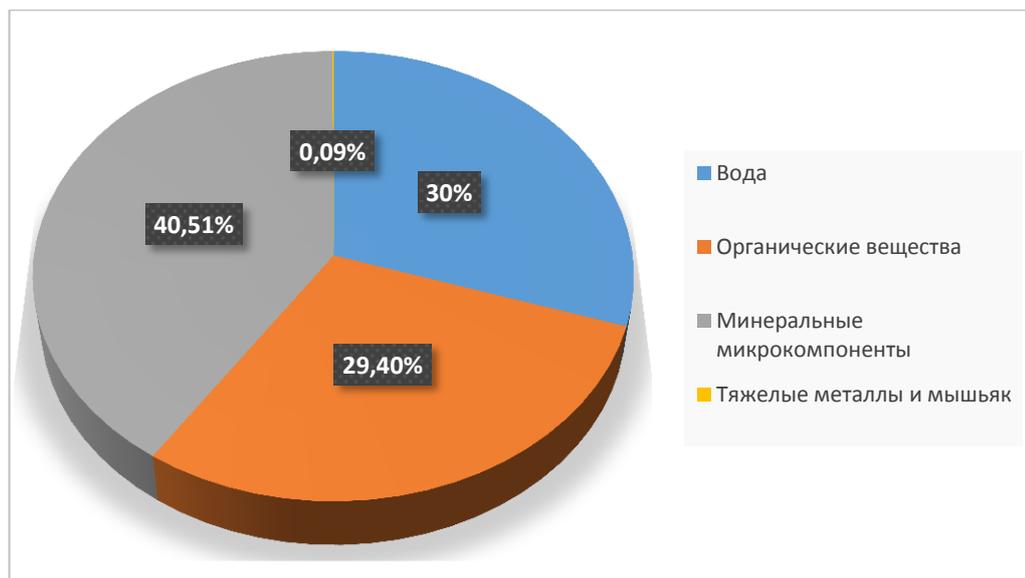


Рисунок 6 – Компонентный состав подсушенных осадков сточных вод

Выбор возможного применения илового осадка или же определение необходимости захоронения основывается на определении его макрокомпонентного и примесного состава, класса опасности для окружающей среды, санитарно-микробиологических, санитарно-паразитологических показателей, а также зависит от определения соответствия требованиям нормативной документации.

3.3 Анализ отработанного активного ила

Полученный в результате очистки сточных вод активный ил помимо патогенов и летучих органических соединений может также содержать тяжелые металлы, которые могут накапливаться и загрязнять почву, сельскохозяйственные культуры и пищевую цепь [38]. Загрязнение почвы тяжелыми металлами является серьезной проблемой из-за их токсичности, угрозы для всех живых организмов и способности металлов сохраняться в почвенном покрове [39]. Определение таких элементов как свинец, кадмий, никель, хром, цинк, медь, ртуть и мышьяк дает возможность судить об агрохимическом состоянии илового осадка. Чтобы определить возможность его применения в качестве органического удобрения, необходимо знать его химический состав [27]. Использовать активный ил можно только при

соблюдении норм показателей в соответствии с ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 [11], представленных в таблице 6.

Таблица 6 - Допустимое валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в осадках.

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

Для анализа был отобран иловый осадок с предприятия ОАО «КуйбышевАзот». Данные химического состава осадка представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Состав илового осадка с предприятия ОАО «КуйбышевАзот»

№	Наименование соединений	Результаты исследований	Единицы измерения	КД все методы исследования
1	Свинец	77,5±24,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
2	Никель	18,0±4,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
3	Хром	227,5±56,8	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
4	Кадмий	1,4±0,5	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
5	Медь	118,8±36,6	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
6	Цинк	256,1±64,1	мг/кг	ПНДФ 16.1:2:2:2:3:3,36
7	Мышьяк	2,17±1,27	мг/кг	ПНДФ 16.12:2:3,17-91
8	Ртуть	1,20±0,36	мг/кг	ПНДФ 16.2:2:2:3,25
9	Калий	91,8±22,9	мг/кг	ГОСТ 2751.6-13
10	Фосфор	150,0±15,0	мг/кг	ПНДФ 14,1:2:4,245-0,7
11	Нитраты	6,1±1,5	мг/кг	ПНДФ 14,1:2,3-95
12	Нитраты	61,2±9,2	мг/кг	ГОСТ 26488-85
13	Азот аммонийный	1400,00±140,0	мг/кг	ГОСТ 26489-85
14	Сумма углеводов	1,0±0,2	мг/кг	ПНДФ 16.1.221-98
15	pH	7,1±0,2	мг/кг	ПНДФ 16.2.2:2,133-0,7

Также полезно определять карбонатность отработанного илового осадка, так как именно карбонаты способны подкислять почву.

Проанализировав данные, полученные с предприятия ОАО «КуйбышевАзот», и сравнив с показателями ГОСТ Р 17.4.3.07-2001, можно сделать вывод, что иловый осадок соответствует нормативным показателям и возможно его использование в качестве удобрения.

3.4 Влияние иловых площадок на окружающую среду

Иловые осадки сточных вод с очистных сооружений являются одной из главных проблем городов. Активный ил скапливается в больших количествах на иловых площадках и загрязняет грунтовые и поверхностные воды, почвы и воздух. Для устройства таких площадок необходимо отведение значительного количества земель.

В большинстве случаев иловые площадки находятся вблизи очистных сооружений, имеющих сброс в реку. Неблагоприятное воздействие активного осадка заключается в том, что в нем содержатся тяжелые металлы, патогенные вирусы и бактерии.

Загрязнение почв тяжелыми металлами имеет отрицательный характер. Тяжелые металлы поступают из почвы в растения, а затем в организм человека, тем самым снижают количество и качество урожая, увеличивают заболеваемость населения и сокращают продолжительность жизни [36].

В огромных количествах тяжелые металлы изменяют множество свойств почвы. Прежде всего, снижается число микроорганизмов, падает активность ферментов почвы. Сильное загрязнение тяжелыми металлами приводит к изменению гумусного состояния, структуры среды почвы. В результате в ряде случаев утрачивается почвенное плодородие [5].

Наиболее опасные тяжелые металлы, содержащиеся в иловом осадке и загрязняющие почву это кадмий, ртуть, свинец и мышьяк.

Типичная иловая площадка представлена на рисунке 7.



Рисунок 7 – Иловая площадка очистных сооружений

Помимо почвы иловые площадки отрицательно влияют на воздух. Ежегодно в городах образуются твердые бытовые отходы, включая активный ил сточных вод, значительная часть которого захоранивается. Его первичному разложению способствует воздействие бактерий. В результате такие газы как метан, углекислый газ и закись азота, непрерывно выделяются в атмосферу и негативно влияют на окружающую среду.

Метан и углекислый газ — это основные газы, способствующие глобальному потеплению и увеличению парникового эффекта. Негативное воздействие метана на окружающую среду в 21 раз превышает отрицательное влияние углекислого газа. С ростом их содержания в атмосфере меняются химические процессы, что приводит к ухудшению экологии.

Оксиды азота стоят на втором месте по увеличению кислотных осадков после диоксида серы. Образующиеся кислотные дожди изменяют кислотность почвы, снижают эффективность вносимых удобрений. Активность паров диоксида азота в 298 раз превышает активность углекислого газа. Воздействие диоксида азота замедляет рост и развитие растений.

Под воздействием фотохимического тумана, содержащего оксиды серы, на листьях растений появляются пятна с белым налетом. В результате листья увядают, что ведет к гибели растений.

Таким образом, чтобы предотвратить пагубное влияние иловых площадок на окружающую среду, необходимо сократить количество поступающего активного ила с очистных сооружений, то есть найти ему применение.

4 Технология разработки состава азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия

4.1 Разработка состава удобрения пролонгированного действия

На сегодняшний день существуют жидкие концентрированные удобрения (ЖКУ), получение которых основано на проведении реакции между формальдегидом и карбамидом с образованием промежуточного соединения - карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Благодаря ей обеспечивается пролонгированное действие, то есть контролируемое высвобождение азота в соответствии с потребностями растений. В то же время предполагается, что возможно сокращение потери азота и при большом содержании твердых веществ может образовываться твердая фаза ввиду снижения устойчивости ЖКУ.

Установлено, что концентрированные КФС с контролируемым высвобождением азота, снижают температуру замерзания и количество осадка, выделившегося из ЖКУ [3].

Синтез таких КФС протекает в три стадии:

I стадия – щелочная конденсация формальдегида и карбамида с мольным соотношением 1:2 для получения метилолмочевины. Процесс проходит при высоких температурах с участием щелочных агентов.

II стадия – кислая конденсация. На этой стадии образуется метиленмочевина, перегруппировываются метиленоксидные группы в метиленовые с одновременной эмиссией формальдегида. Процесс проводят при $\text{pH} < 7$, его окончание определяют с помощью теста, заключающегося в смешении реакционной массы с водой. В роли кислых агентов выступают соли аммония: хлорид, сульфат и нитрат аммония.

III стадия – доконденсация. На данной стадии доводят до необходимого мольное соотношение карбамид: формальдегид, происходит формирование оптимального фракционного состава смолы и ее свойств, содержания

свободного формальдегида, путем введения дополнительной дозы карбамида.

Каждая из трех стадий имеет свой температурный режим, рН и длительность. Отклонение значений этих параметров может отрицательно повлиять на клеящие показатели КФС или вызвать заблаговременную желатинизацию продукта в реакторе.

Необходимо отметить, что карбамидоформальдегидные смолы, синтезированные на основе формалина, отличаются по структуре от смол, полученных синтезом карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) [1].

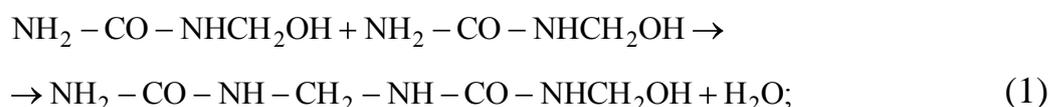
В реакции формалина с карбамидом в большей степени образуются моно — и диметилломочевины. Однако, при взаимодействии КФК с карбамидом при таком же конечном мольном соотношении формальдегида и карбамида в состав смеси входят моно-, ди-, три — и тетраметилломочевины. Можно сделать вывод, что на стадии щелочной конденсации с карбамидом преимущественно образуется монометилломочевина, так как первые три метилломочевины имеются в исходном КФК.

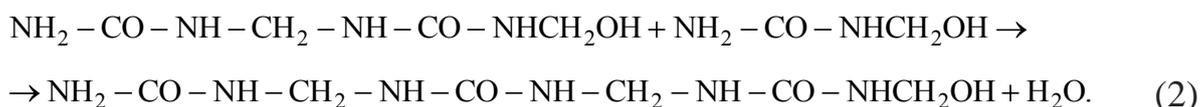
В случае, когда мольное соотношение формальдегид: карбамид меньше 2, то в карбамидоформальдегидной смоле идет углубленная поликонденсация, в результате которой образуются циклические структуры. Их наличие установлено данными ЯМР-спектроскопии.

Разный фракционный состав продуктов на основе формалина и КФК после стадии щелочной конденсации значительно влияет на протекание II -ой стадии.

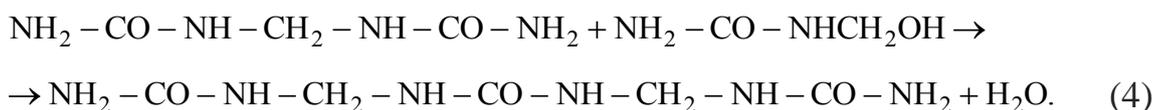
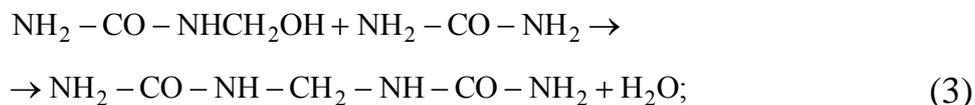
Взаимодействие карбамида с формалином приводит к образованию метиленмочевины линейного строения по схеме [14]:

1) Реакция поликонденсации монометиллольных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:

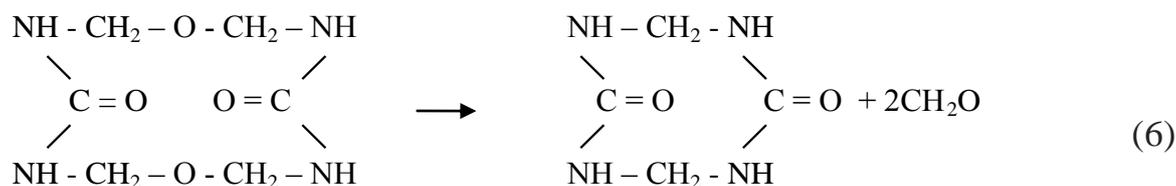
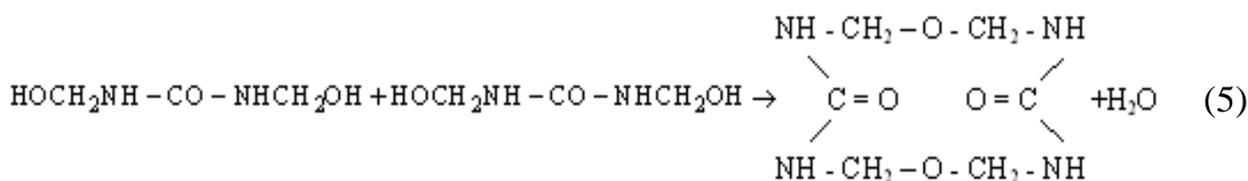




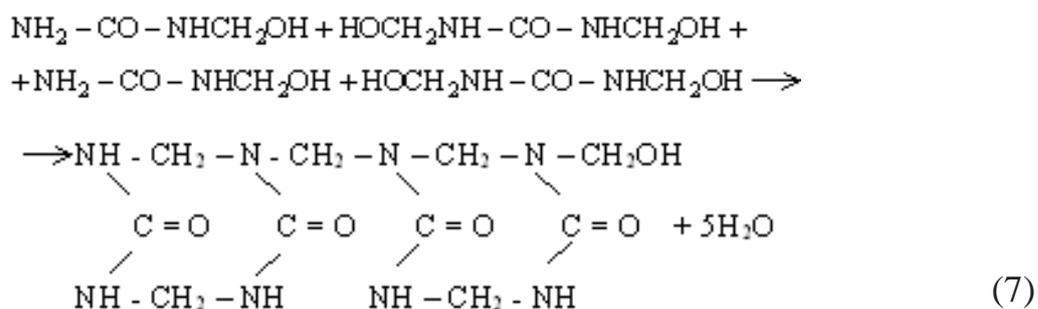
2) Возможна реакция поликонденсации монометилोलмочевины с мочевиной с образованием метиленовых (-CH₂-) связей с выделением воды:



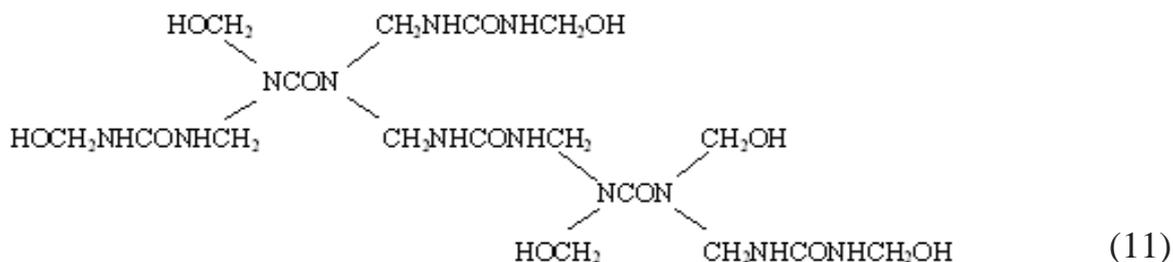
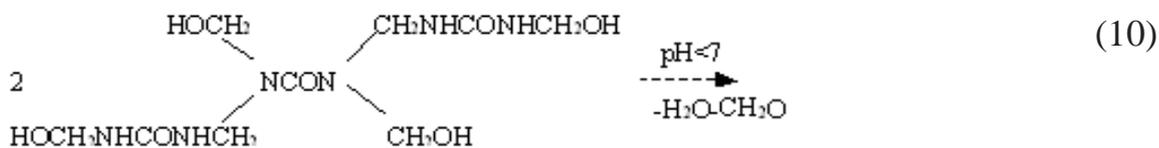
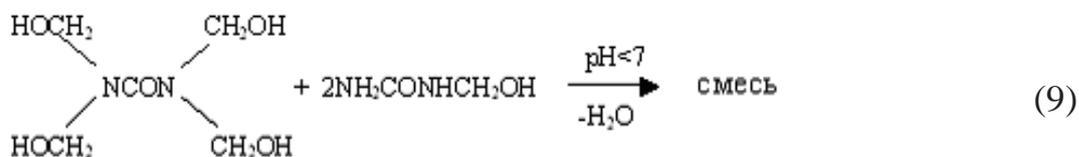
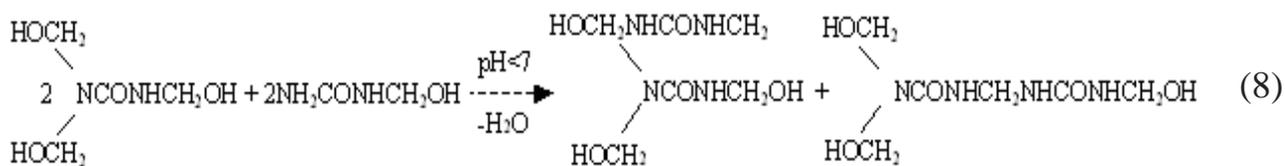
3) Также может протекать реакция поликонденсации диметилोलмочевины с образованием диметилен-эфирных связей (-CH₂-O-CH₂-) с выделением воды и формальдегида:



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



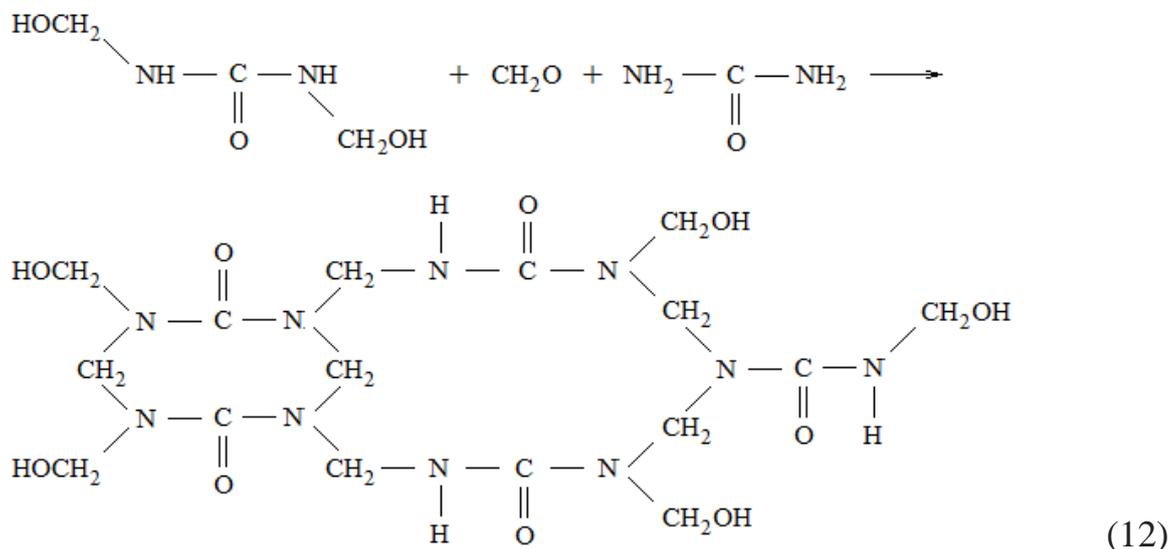
В результате реакции кислой конденсации с использованием КФК образуются разветвленные структуры, которые имеют ограниченную смешиваемость с водой и склонны к формированию пространственной сетки, то есть к несвоевременной желатинизации:



По сравнению с линейной структурой молекулы разветвленная более реакционноспособная и имеет меньшую длину. Однако, для «разветвленных» смол характерна низкая условная вязкость, определенная по стандартной методике. В результате можно сказать, что высокая функциональность КФК по метилольным группам является нежелательным эффектом.

Высоким молярным соотношением и низким значением pH при синтезе КФК характеризуется малая растворимость смолы в воде. При высоких показателях pH синтез карбамидоформальдегидного конденсата сопровождается образованием уроновых и триазиновых соединений, отрицательно действующих на клейкие свойства карбамидоформальдегидного связующего.

В случае, когда молярное соотношение формальдегид: карбамид меньше 2, то в карбамидоформальдегидной смоле идет углубленная поликонденсация, в результате которой образуются циклические структуры. Их наличие установлено данными ЯМР-спектроскопии.



В результате образуются различные водородные связи, снижающие энергию внутри получаемых олигомеров.

Использование карбамидоформальдегидного концентрата позволяет получать высококонцентрированные смолы, которые при смешивании с аммиачной селитрой увеличивают долю связанного азота в удобрениях с пролонгированным эффектом [4].

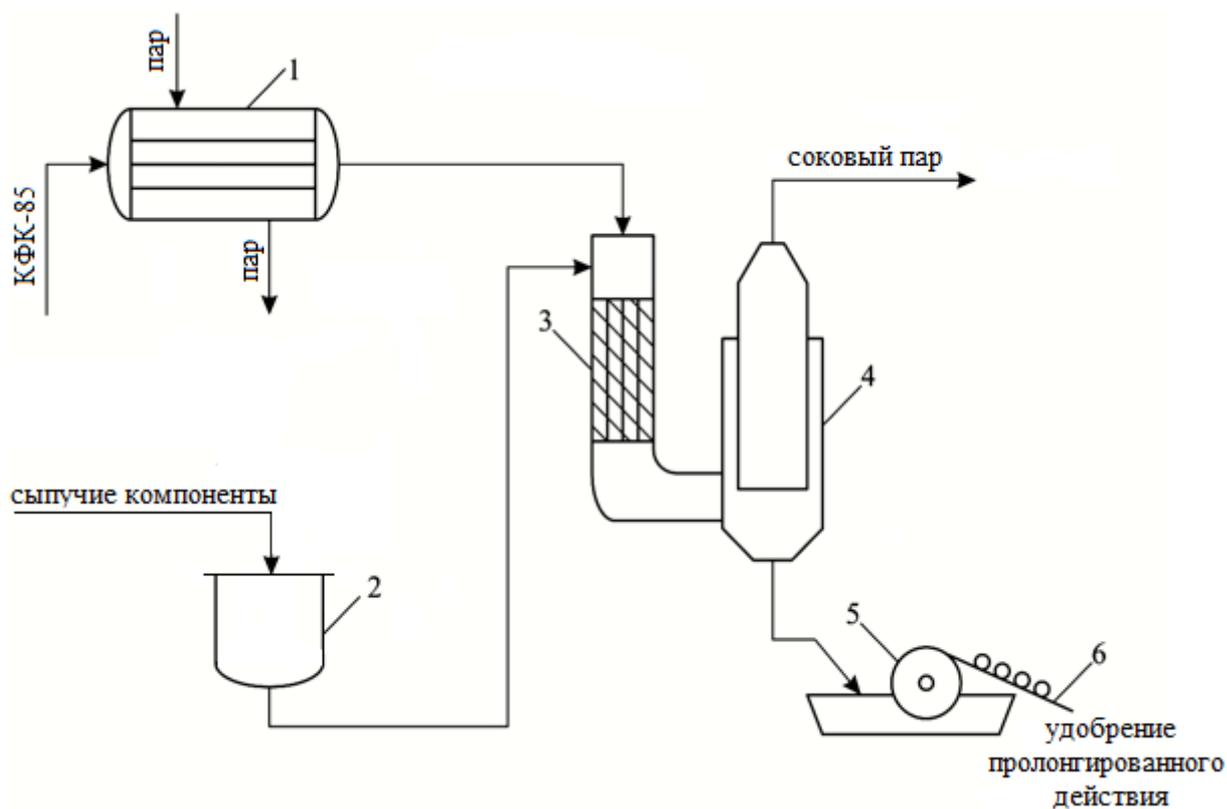
При применении сульфата аммония в жидких концентрированных удобрениях, оно может перейти в твердую форму, при этом время отверждения определяется температурным режимом и количеством вводимого кислого реагента, то есть сульфатом аммония [2].

Данный способ распространяется на удобрения пролонгированного действия, наполненные, например, хлористым калием, азофоской и иловым осадком с очистных сооружений.

4.2 Технология производства удобрений

Технологию производства удобрений пролонгированного действия можно увидеть на рисунке 8. В теплообменник подается

карбамидоформальдегидный концентрат, где подогревается до температуры 80-90°C. Одновременно в бункер загружают сыпучие компоненты. Для загрузки необходимого количества компонентов теплообменник и бункер устанавливают на тензовесах. Разогретый КФК-85 и компоненты из бункера подаются в реактор с контролем уровня загрузки, где происходит синтез удобрения. Из реактора полученная масса направляется в сепаратор для отделения воды, образовавшейся в ходе синтеза. Вода в виде сокового пара выходит с верха сепаратора. Горячая масса удобрения выливается в ванну, где вращается барабан, охлаждаемый водой, в результате чего удобрение затвердевает. Приложенным к барабану ножом срезают твердую массу с получением порошка в виде чешуек.



1 – теплообменник; 2 – мерник; 3 – реактор синтеза; 4 – сепаратор;

5 – барабанный кристаллизатор; 6 – нож

Рисунок 8 – Технологическая схема получения удобрения пролонгированного действия

4.3 Методика получения составов удобрения

В целях исследования было разработано шесть составов азотно-фосфорного удобрения, обеспечивающего питание растениям на протяжении длительного времени.

1) В фарфоровый стакан объёмом 1000 мл насыпали 240 г карбамида и добавили 100 г (77 мл) КФК. Содержимое стакана нагревали при перемешивании до $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (рисунок 9). При достижении температуры 80°C засекали время и через 10 минут добавили 6,8 г сульфата аммония. Смесь тщательно перемешиваем и выгружаем (рисунок 10).



Рисунок 9 – Нагревание смеси компонентов



Рисунок 10 – Полученное удобрение

2) По описанному выше методу был проведен эксперимент по разработке второго состава из тех же компонентов с другим соотношением: карбамид – 300 г, КФК – 40 мл, сульфат аммония – 6,8 г при той же температуре. Горячую смесь выливаем на железную пластину для быстрого охлаждения и затвердевания (рисунок 11).



Рисунок 11– Выгрузка смеси

3) Для приготовления третьей смеси КФК в количестве 85 г смешали с 275 г карбамида, нагревали до $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 10 минут, затем добавили 6,8 г сульфата аммония. Смесь тщательно перемешивали до начала процесса поликонденсации.

4) К смеси исходных компонентов, состоящей из карбамида, КФК и сульфата, взятых в пропорциях аналогичных предыдущему опыту, ввели 100 г аммофоски. Температура должна быть не более 90°C , иначе происходит выкипание смеси.

5) В фарфоровый стакан налили 80 мл КФК, добавили 275 г карбамида.

Затем внесли 100 г аммофоски и столько же сульфата калия. Смесь нагревали $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. При добавлении сульфата аммония в количестве 6,8 г на 4 минуте содержимое стакана затвердело.

6) Для приготовления смеси к основным компонентам – КФК, карбамид и сульфат аммония в количестве 80 мл, 275 г и 6,8 г соответственно, добавили 200 г калиевой селитры. Смесь нагревали до 90°C .

Затвердевание смеси наблюдалось после охлаждения до 65°C. Калиевая селитра сработала как окислитель.

4.4 Исследование составов удобрения на растворимость

Для определения длительности эффекта удобрений было проведено исследование их растворимости. Чем меньше растворимость удобрения, тем дольше оно задерживается в почве и не вымывается водой.

Удобрение в количестве 5 г поместили в стакан на 100 мл, добавили 50 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 20 минут. По истечении времени раствор отфильтровали через предварительно взвешенный фильтр. Масса фильтров представлена в таблице 8.

Нерастворенное удобрение вместе с фильтром поместили в сушильный шкаф при температуре 60°C и выдерживали 30 минут. Затем фильтр с осадком охладили и взвесили. Таким образом, исследовали растворимость шести разработанных составов удобрения.

Массу фильтров с осадком можно увидеть в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты взвешивания фильтров до и после фильтрования

№	Масса фильтра, г	
	без осадка	с осадком
1	1,06	3,55
2	1,07	1,69
3	1,06	2,87
4	1,05	2,98
5	1,06	2,15
6	1,06	1,97

По данным таблицы 8 массу осадка рассчитаем по формуле:

$$m = m_2 - m_1, \quad (13)$$

где m_1 – масса фильтра с осадком, г;

m_2 – масса фильтра без осадка, г

Рассчитаем массу осадка для всех опытов:

$$m = 3,55 - 1,06 = 2,49 \text{ г};$$

$$m = 1,69 - 1,07 = 0,62 \text{ г};$$

$$m = 2,87 - 1,06 = 1,81 \text{ г};$$

$$m = 2,98 - 1,05 = 1,93 \text{ г};$$

$$m = 2,15 - 1,06 = 1,09 \text{ г};$$

$$m = 1,97 - 1,06 = 0,91 \text{ г}.$$

Рассчитаем долю не растворившейся части удобрения по формуле:

$$W\% = m \cdot 100\% / M, \quad (14)$$

где m – масса осадка, г;

M – масса удобрения, взятого для эксперимента, равная 5 г.

$$W\% = 2,49 \cdot 100\% / 5 = 49,8\%;$$

$$W\% = 0,62 \cdot 100\% / 5 = 12,4\%;$$

$$W\% = 1,81 \cdot 100\% / 5 = 36,2\%;$$

$$W\% = 1,93 \cdot 100\% / 5 = 38,6\%;$$

$$W\% = 1,09 \cdot 100\% / 5 = 21,8\%;$$

$$W\% = 0,91 \cdot 100\% / 5 = 18,2\%.$$

На основе исследования можно сделать вывод, что состав удобрения в первом опыте имеет меньшую растворимость, а значит, удобрение будет длительное время оказывать действие на почву.

4.5 Доза и сроки внесения удобрения

Выбор оптимальных сроков и доз внесения удобрения в почву является важным фактором, который обеспечивает растения полезными веществами во время всего периода их роста и развития.

Глубина внесения удобрений оказывает большое влияние на урожайность сельскохозяйственных культур. При местном внесении рекомендуется вносить удобрения во влажный слой почвы на глубину 15-20 см — в район, где происходит активная деятельность корневой системы. При неглубокой заделке на 1-5 см или заделки на поверхности почвы полезные

вещества остаются в ее верхнем слое и будут недоступны растениям, а значит не принесут необходимого результата. За счет местного внесения процент потребления растениями азота увеличивается на 10-15%, фосфора — на 5-10%, калия — на 10-12%, если проводить сравнение с внесением на поверхности.

При местном внесении нужно учитывать, что скорость движения разных элементов не одинакова. Любой элемент имеет свою скорость перемещения. Нитраты обладают самой высокой скоростью, менее подвижен молибден, аммонийный азот и обменный калий и медленнее других перемещается фосфор.

Такие факторы как состав почвы, ее природа и качество удобрения в значительной мере влияют на движение питательных веществ. В большинстве случаев питательные элементы на связанных почвах переносятся из очага удобрения в течение первых 2-3 недель. В суглинистых и тяжелых глинистых почвах этот процесс идет гораздо медленнее, чем в песчаных легких почвах.

На дерново-подзолистых суглинистых почвах калий и аммонийный азот передвигаются в горизонтальном и вертикальном направлениях не больше чем на 6-7 см от очага удобрений. В нитратах азот рассеивается по всему культивируемому участку почвы, а фосфор перемещается на расстояние 2-3 см от места внесения удобрения. На легких супесчаных и песчаных почвах участок распространения фосфора возрастает до 3-4 см, а калия — до 10 см. Нитраты перемещаются так же легко, как и в связанных почвах.

Комплексные удобрения в твердой форме действуют в одинаковой степени с жидкими удобрениями при местном локальном возделывании. Наиболее высокоэффективными комплексными удобрениями являются удобрения в виде гранул.

Скорость движения веществ внутри почвы показывает, что твердые сухие удобрения лучше вносить раньше установленного срока, чтобы они своевременно впитались и добрались до корневой системы растения.

Также можно использовать сухую органическую подкормку, в качестве которой выступает перегной, торф, листва и птичий помет. Перед внесением удобрения в почву для начала убирают верхний слой грунта толщиной около 1-2 см, затем равномерно вносят питательные вещества по участку и закрывают сверху грунтовым слоем, снятым ранее.

В жидкой форме удобрения распределяются в почве с большой скоростью, что необходимо в случае срочной подкормки. Жидкие подкормки рекомендуется вносить в бороздки глубиной 5-10 см, сделанные рядом с растениями. Чем больше количества бороздок, тем больше корней будет взаимодействовать с удобрением.

При определении периода проведения корневой подкормки и выборе между жидким раствором и сухим внесением удобрения, необходимо учитывать скорость распространения полезных веществ внутри слоев почвы, так как именно от нее зависит насколько быстро полезные вещества будут доставлены к корням. Даже минимальное изменение сроков внесения подкормки может изменить биологические и химические процессы, происходящие в растениях.

Таким образом, от сроков внесения удобрения напрямую зависит рост и развитие растений, баланс соотношения их генеративных и вегетативных органов, а также химический состав выращиваемых культур.

Азотные удобрения обычно вносят в весенний период. Осенью подкормку осуществляют редко и в маленьких дозах. Исключением являются глинистые и суглинистые почвы, на которые благоприятно влияет подкормка в осенний период азотными удобрениями, но используя только те виды, в которых азот представлен в аммиачной форме. Для ранних летних подкормок в период активной вегетации растений благоприятнее всего применять именно азотные удобрения.

Калийные удобрения, в состав которых входит хлор, следует вносить осенью, так как за зимний период он опустится в нижний почвенный слой. Весной проводить такие подкормки можно только при необходимости и в малых количествах. Калийные удобрения без хлора рекомендуется вносить весной и осенью, а на песчаных почвах даже летом.

Фосфорные удобрения можно заделывать в осенний период под культуры весеннего посева и рано весной под обработку перед посевом, так как фосфор легко удерживается в почве и не вымывается водой. Однако, рекомендуется заделывать фосфорные удобрения осенью, так как фосфор — малоподвижный элемент и с момента внесения до достижения им корневой системы растений проходит много времени. Больше всего фосфор необходим растениям в период цветения и образования плодов.

Подкормки помогают восполнить недостатки элементов питания в почве. Нормальное развитие растений обеспечивается планомерным внесением удобрений [24]. Проводя подкормки в разные периоды развития растений можно решить несколько определенных задач. Для увеличения роста необходимо вносить удобрения ранней весной. Высококачественное цветение происходит за счет подкормок во время образования бутонов. Лучшее образование побегов обеспечивается заделыванием удобрения в почву в конце лета.

От плодородия почвы и количества внесенных весной удобрений зависит доза удобрения в подкормках.

Азотные удобрения для подкормки используют из расчета 3-4 г на 1 м² действующего вещества: 15-20 г сульфата аммония или 9-12 г аммиачной селитры на 10 л воды. Противопоказано вносить азот при таких заболеваниях растений, как грибная и бактериальная инфекция. Внекорневая подкормка или опрыскивание при дефиците азота оказывает быстрый эффект: 50 г на 10 л воды.

Калийные удобрения для подкормки используют из расчета 4 г на 1 м² действующего вещества: 8 г хлорида калия на 10 л воды. В качестве

источника калия хорошо подходит древесная зола в количестве 80 г на 1 м². Образование семян, клубней, плодов и луковиц самое благоприятное время для внесения калийных удобрений. Для внекорневой подкормки подходит раствор калийной соли из расчета 50 г на 10 л воды.

Недостаток фосфора в растениях можно восполнить подкормкой суперфосфатом или комплексным удобрением до начала цветения из расчета 1 столовая ложка на 10 л воды. Внекорневую подкормку деревьев осуществляют с использованием раствора суперфосфата из расчета 50 г на 10 л воды. На кислых почвах предпочтительнее вносить фосфорит.

Подкормки кальцием при нормальной кислотности проводят сернокислым кальцием, суперфосфатом или кальциевой селитрой (1 столовая ложка на 10 л воды).

Магниевые внекорневые подкормки осуществляют раствором сернокислого магния из расчета 20 г на 10 л воды или древесной золы после цветения растений [25]. При недостатке магния растения необходимо опрыскивать до 4-х раз с интервалом 10 дней. Внекорневая подкормка дает лучший эффект, поскольку при внесении в почву удобрения начнут действовать только через 2 года.

Удобрения, содержащие железо, заделывают в почву в сентябре с добавлением быстро разлагающихся органических удобрений, например, перегной или любое другое подкисляющее удобрение и вместе с тем необходимо прекратить вносить вещества, содержащие кальций. Для оздоровления фруктовых деревьев весной можно полить 1%-ным раствором железного купороса. При внекорневых подкормках раствор железного купороса вносят из расчета 50 г на 10 л воды. Однако, железный купорос нужно применять с осторожностью, поскольку превышение дозы может вызвать ожоги листьев [29].

Повышению урожая плодовых деревьев способствует подкормка марганцем. Для внекорневой подкормки растений используют раствор

сернокислого марганца, концентрация которого зависит от периода: до распускания почек 500 г на 10 л воды, после — 10 г на 10 л воды.

Хорошими источниками бора является древесная зола и раствор борной кислоты (5 г на 10 л воды). Внекорневые подкормки цветущих культур препаратами, содержащими бор, способствуют увеличению урожая. Золой можно посыпать почву вокруг куста с заделкой на необходимую глубину в период роста и развития растений.

В качестве источника меди используют раствор медного купороса (10 г на 10 л воды) [45]. Опрыскивание таким раствором необходимо для защиты растений от грибковых заболеваний.

Заключение

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Разработан ассортимент азотно - фосфорных удобрений пролонгированного действия и определено оптимальное соотношение компонентов для их получения.
2. Предложена технологическая схема синтеза пролонгированных удобрений с использованием доступного производственного оборудования.
3. Установлено, что иловый осадок с очистных сооружений содержит большое количество карбонатов и может быть рекомендован в качестве раскислителя почв при внесении.

Список используемых источников

1. 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.
2. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. Самара: Сам. научн. центр РАН. 2015. 520 с.
3. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. Самара: Сам. научн. центр РАН. 2012. 298 с.
4. Афанасьев, С.В., Шевченко, Ю.Н., Кравцова, М.В. Азотные удобрения пролонгированного действия / Тольяттинский Государственный Университет –2017.
5. Беляева С.Д. Регулирование обращения с осадками сточных вод, канд. техн. наук, Е.В. Короткова, М.И. Петров, ООО «БИФАР-Экология».
6. Битюцкий Н. П. Микроэлементы высших растений: изд-во СПб. ун-та, 2011. — 368 с.
7. Босак В.Н. Оптимизация питания растений. – М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 212 с.
8. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Почвоведение: Учебник для вузов. — Москва: ИКЦ «МарТ», Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ», 2004. — 496 с. (Серия «Учебный курс»).
9. Вильдфлуш И. Р. Эффективность применения микроудобрений и регуляторов роста при возделывании сельскохозяйственных культур / И. Р. Вильдфлуш [и др.] – Минск : Беларус. Навука, 2011. – 293 с.

10. Водопьянова С.В. Технология простого суперфосфата: учебное пособие / С.В. Водопьянова, Р.Е. Фомина, О.Ю. Хацринова; М-во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2012. – 88 с.
11. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений.
12. ГОСТ Р 53381-2009 Почвы и грунты. Грунты питательные. Технические условия.
13. Долина Л.Ф. Машихина П.Б., Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения.
14. Доронин Ю. Г., Свиткина М. М., Мирошниченко С. Н. Синтетические смолы в деревообработке: Справочник — М.: Лесная промышленность, 1979. — 208 с.
15. Дрегуло А.М., Витковская Р.Ф., Петров А.Н. Объекты прошлого экологического ущерба и проблемы почвенной утилизация илов и осадков сточных вод // Вестник СПГУТД. – 2016, № 1. – С. 68–71.
16. Еськов, И.Д. Защита растений в цветоводстве защищенного грунта : учеб. пособие / Э.А. Таккель, О.М. Касынкина, И.Д. Еськов .— Пенза : РИО ПГСХА, 2013 .— 160 с. : ил. — [8] с. цв. ил. в конце кн.
17. Кидин В.В. Органические удобрения: Учебное пособие / В.В. Кидин. М.: Издательство РГАУ-МСХА, 2012.166 с.
18. Кидин В.В., Торшин С.П., Агрохимия : учебник. — Москва : Проспект, 2016. — 603 с.
19. Лисовская Д.П. [и др.] Производственные технологии : учебник под общ. ред. Д.П. Лисовской. – Минск : Выш. шк., 2009. – 400 с.
20. Мангушев Р.А., Карлов В.Д., Сахаров И.И. Механика грунтов. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 264 с.
21. Минеев В.Г. Агрохимия. – М.: Издательство МГУ, Наука, 2006. – 752 с.
22. Мочальник И.А. Основы технологии и продукция химической промышленности. – М.: Мисанта, 2012. – 176 с.

23. Надпорожская М. А., Е. И. Федорос, Е. А. Трубицына, Е. В. Абакумов Действие гумусовых препаратов, полученных из активных илов сточных вод, на растения и почву. Вестник СПбГУ. Сер. 3. 2012. Вып. 3.
24. Никитишен В.И. Питание растений и удобрение агроэкосистем в условиях ополей Центральной России. – М.: Наука, 2012. – 488 с.
25. Овчинников Л.Н. Грануляция Минеральных Удобрений Во Взвешенном Слое. – Иваново, ИГХТУ, 2010. - 168 с.
26. Панов В.П., Дрегуло А.М. Содержание тяжелых металлов в избыточных илах и осадках биологических очистных сооружений (на примере г. Санкт-Петербурга) // Безопасность в техносфере. 2010, № 3. – С. 37–39.
27. Пахненко Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения [Электронный ресурс] / Е.П. Пахненко. – 3-е изд. (эл.) – Электрон. текстовые дан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
28. Писарогло М.В. Разработка и проектирование системы утилизации илового осадка. – М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 60 с.
29. Плотникова Т.Д. Удобрям и подкармливаем с умом: Эксмо; Москва; 2013.
30. СанПиН 2.1.7.573-96 Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения.
31. Тупикин Е. И. Химия в сельском хозяйстве: учеб. пособие для СПО / Е. И. Тупикин. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2017. – 184 с. – Серия: Профессиональное образование.
32. Турчин Ф.В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений. – М.: , 2012. – 338 с.
33. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А, Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение [текст] / А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков [и др.]; под ред. Б.В. Левина, А.В. Туголукова. – М., 2009. – 544 с.

34. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений, М.: Химия, 1987, - 464 с.
35. Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия / Под ред. Б. А. Ягодина. — М.: Колос, 2002. — 584 с: ил. (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
36. Яковишина Т.Ф. Методы детоксикации тяжелых металлов в почве. – М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 164 с.
37. Aggelides, S.M.; Londra, P.A. Effects of compost produced from town wastes and sewage sludge on the physical properties of a loamy and clay soil. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v.71, n.3, p.253-259, 2000.
38. Al Zoubi, M.M., Arslan, A., Abdelgawad, G., Pejon, N., Tabbaa, M., Jouzdan, O., 2008. The effect of sewage sludge on productivity of a crop rotation of wheat, maize and vetch) and heavy metals accumulation in soil and plant in Aleppo governorate. *American-Eurasian Journal of Agriculture & Environmental Sciences* 3(4), 618-625.
39. Longong, Th. Sewage sludge as nitrogen and phosphorus source for cane-plant and first ratoon crops. Washington, USDA, 1999. 869p. (Handbook, 436).
40. Mohsen Hamidpour, Hossein Shirani, Effects of Zeolite and Vermicompost on Changes of Zn Chemical Fractionation in a Polluted Soil. *Iran*, 2017;30(2):569-580.
41. Sidhu C, Vikram S and Pinnaka AK (2017) Unraveling the Microbial Interactions and Metabolic Potentials in Pre- and Post-treated. Sludge from a Wastewater Treatment Plant Using Metagenomic Studies. *Front. Microbiol.* 8:1382. doi: 10.3389/fmicb.2017.01382.
42. <http://ecopassport.samregion.ru/>
43. <http://greenologia.ru/othody/utilizaciya-i-pererabotka/ilovogo-osadka/>.
44. <http://www.applied-research.ru/ru/article/view?id=6592>.
45. <http://www.idealdomik.ru/sad-i-ogorod/vash-plodorodnyi-sad-i-ogorod/vnesenie-udobrenii-v-pochvu-pravila>.