

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И НЕКОНДИЦИОННЫХ ФОСФОРИТОВ

Темиров У.Ш., Журакулов Б.А.

Навоийский государственный горно-технологический университет

temirov-2021@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты разложения некондиционных фосфоритов при не полной норме серной кислоты (30-70% от стехиометрии на СаО) с последующей переработкой ее осадком городских сточных вод на органоминеральные удобрения. Определены оптимальные соотношения исходных веществ и норма серной кислоты для разложения некондиционных фосфоритов при получении органоминеральных удобрений на основе осадков сточных вод и некондиционных фосфоритов.

Ключевые слова: Осадков сточных вод, шламовый фосфорит, серная кислота, фосфор, кальций, органоминеральное удобрение.

OQAVA SUVLAR CHO‘KINDILARI VA NOKONDISION FOSFORITLAR ASOSIDA ORGANIK MINERAL O‘G‘ITLAR

Temirov O‘.SH., Jo‘raqulov B.A.

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti temirov-2021@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada nokondision fosforitlarni sulfat kislota bilan to‘liqsiz me'yorda parchalash (CaO nisbatan 30-70% stexiometrik me'yorda) va so‘ngra uni oqava suvlar cho‘kindisi bilan organik mineral o‘g‘itlarga qayta ishlash natijalari keltirilgan. Oqava suvlar cho‘kindilari va nokondision fosforitlar asosida organik mineral o‘g‘itlar olishda dastlabki moddalarning maqbul nisbatalari va nokondision fosforitni parchalash uchun sulfat kislota ning me'yori aniqlangan.

Kalit so‘zlar. Oqava suvlar cho‘kindisi, shlamli fosforit, sulfat kislota, fosfor, kaltsiy, organomineral o‘g‘itlar.

ORGANOMINERAL FERTILIZERS BASED ON SEDIMENTS OF WASTE WATERS AND NON-CONDITIONAL PHOSPHORITES OF

Temirov U.Sh., Jurakulov B.A.

Navoi State University of Mining and Technology,

Annotation. The article presents the results of the decomposition of substandard phosphorites with an incomplete norm of sulfuric acid (30-70% of stoichiometry in CaO), followed by its processing by urban sewage sludge into organic mineral fertilizers. The optimal ratios of the starting substances and the norm of sulfuric acid for the decomposition of substandard phosphorites in the preparation of organic fertilizers based on sewage sludge and substandard phosphorites were determined.

Keywords: Sewage sludge, sludge phosphorite, sulfuric acid, phosphorus, calcium, organic mineral fertilizer.

Введение. Осадки образующие при очистке сточных вод городов по химическому составу относятся сырьевым ресурсам для получения органоминеральных удобрений. Эти осадки содержит широкий спектр разнообразных органических и неорганических веществ биогенного и абиогенного происхождения, в том числе токсичные элементы, патогенные микроорганизмы, яйца гельминтов и др. Несмотря на наличие в осадках загрязняющих веществ они характеризуются высоким содержанием многих элементов для питания растений до 50% органического вещества, 1-2% общего азота, 3-5% фосфора, а также другие макро и микроэлементы, которые можно перевести в доступные и безопасные для растений форму. Сельскохозяйственное применение осадков сточных вод (ОСВ) ограничивался наличием в них тяжелых металлов, количества которых может превышать допустимые концентрации. Однако в последние годы, в связи с совершенствованием технологий очистки сточных вод и снижением выбросов из-за сокращения ряда производств, вновь образуемые осадки имеют более низкое содержание тяжелых металлов. Поэтому во многих исследовательских учреждениях разрабатывается эффективные, экологически безопасные технологии получения и применение удобрений на основе осадков сточных вод и применения их с учетом доз, сроков внесения и подбором соответствующих

культур. Использование ОСВ после рациональной переработки на удобрения позволит снизить дефицит минеральных удобрений и гумуса в почвах [1].

Действующие в городах разных стран технологические схемы очистки городских стоков имеют аналогичную структуру. Однако способы утилизации и переработки образующийся в процессе водоочистки отходов весьма разнообразны. В работе [2] приведены результаты экспериментального исследования процесса анаэробной микробиологической деструкции иловых осадков с восстановлением и удалением соединений фосфора из них. Определены закономерности и механизмы биохимических трансформаций соединений фосфора в иловых осадках в процессе обработки. Показана технологическая схема выделения соединений фосфора из иловых осадков и стоков.

В работах [3] приведен анализ существующих методов утилизации осадков сточных вод, согласно которому наиболее эффективными являются термические способы утилизации ОСВ с последующим применением вторичных отходов в производстве строительных материалов, а самым нежелательным методом обращения с отходами способ, размещения осадков сточных вод на илонакопителях или полигонах. Популярность данного метода обращения с осадками сточных обусловлена как простотой его использования, так и низкими затратами. Объекты, служащие для депонирования осадков сточных вод, наносят большой ущерб окружающей среде и занимают большие территории. Поэтому ряде европейских стран законодательно запрещено депонировать осадки на площадях.

В работе [4] также указывается преимущества переработки осадков сточных вод с целью получения продуктов, используемых в промышленном производстве и теплоэнергетике из за отсутствия жестких ограничений по санитарным показателям на присутствия токсичных соединений получаемых продуктах.

В работах [5] приведена практически все возможности утилизации и переработки а также их использования в качестве удобрения в жидком,

обезвоженном, сухом видах, получения кормовых продуктов на база избыточного ила, получение товарных продуктов методом пиролиза, (пирокарбаната, смолы, бензина, керосина, воска), получение товарных продуктов (мыла и жиров), получение материалов строительной промышленности (зола для добавок цемента), получение и утилизация газа метантенков (биогаза) в установках для получения тепловой, механической и электрической энергии, приготовление топливных брикетов из сырых осадков и активного ила. Также приведена что при биологической очистке сточных вод образуется большое количество избыточного активного ила. Так как бактериальная природа активного ила обуславливает высокое содержание в нем белковых веществ, аминокислот, микроэлементов, витаминов группы В, в том числе В12. Такой продукт является высокоэффективным при кормлении животных, птиц, рыб, пушных зверей.

Во многих странах мира одно из направлений использования осадков сточных вод является их переработка на удобрения с добавкой извести, торфа, навоза, опилки путем компостирования [6]. В работе [7] с целью изучения действия осадков сточных вод на урожай сельскохозяйственных культур и его качество был заложен полевой опыт. В опытах изучались два вида осадков – длительного хранения и свежий, применяемые на фоне известкования и без него. Внесение осадков сточных вод обеспечивало достоверную прибавку урожайности практически на всех вариантах опыта. ОСВ способствовали увеличению урожайности сена в 1,3-1,6 раза по сравнению с контрольным вариантом, а сочетание известью с внесением осадков сточных вод было более эффективным.

Из вышеизложенных видно что одно из основных путей использования ОСВ является их переработка на удобрения.

Необходимо отметить настоящее время во многих странах мира наблюдается снижения ресурсов фосфатного сырья и содержания гумусовых веществ в почвах возделываемых сельскохозяйственных культур. В 2018 г. предприятия АО «Узкимёсаноат» Республики Узбекистан произвели 153.8 тыс.

тонн фосфорных удобрений (в пересчете на 100% P_2O_5). А потребность сельского хозяйства составляет 691.7 тыс. т P_2O_5 . Эти цифры говорят о том, что обеспеченность сельского хозяйства фосфорными удобрениями недостаточна. В настоящее время на Кызылкумском фосфоритовом комбинате при обогащении высококарбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов образуются отходы в виде забалансовой руды с содержанием 13-15 % P_2O_5 и шламовых фосфоритов с содержанием 8-12 % P_2O_5 . Общий объем накопленных отходов фосфоритов уже достигает 15 млн. т.

В условиях острейшего дефицита качественного фосфатного сырья наиболее доступным способом использования некондиционных фосфоритов - это её совместная переработка с осадками сточных вод. Совместная переработка осадков сточных вод и некондиционных фосфоритов позволяет использовать возможности микроорганизмов активного ила для перевода неусвояемых форм фосфора некондиционных фосфоритов в усвояемую форму для растений, так как микроорганизмы содержащихся в осадках сточных вод способны использовать многих минералов в том числе фосфатных для своего роста и развития, кроме этого осадки сточных вод содержат значительное количество карбоновых кислот, способных связать ионы кальция содержащихся в частично разлаженной фосфоритах минеральными кислотами. То есть под влиянием органических кислот, образующихся при разложении осадков сточных вод фосфор входящий в состав некондиционных фосфоритов, переходит из неусвояемой формы в усвояемую для растений форму и тем самым будет проявлять свои удобрительные свойства. К тому же активированный фосфорит минеральными кислотами, связывает $(NH_4)_2CO_3$, свободный NH_3 и других органических легколетучих органических веществ в нелетучие формы.

Методическая часть. Для исследований процессов получения органоминеральных удобрений использован осадки сточных вод города Навоий состава (вес.%): влага – 65,43; зола – 9,74; органические вещества –

24,83; гуминовые кислоты - 3,05; фульвокислоты - 7,47; водорастворимые органические вещества - 2,13; P_2O_5 – 1,39; N – 1,17; K_2O – 0,44; CaO – 4,14.

В качестве фосфатного сырья использовались шламовый фосфорит (ШФ). Перед использованием ее размалывали до размера частиц 0,25 мм. Состав ШФ приведена в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав Шламового фосфорита

Содержание компонентов, вес. %								
P_2O_5	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	F	CO_2	SO_3	H.O.
8,76	45,32	1,05	1,42	1,12	1,69	19,72	1,26	14,02

Из табл. 2 видно, что ШФ характеризуются низким содержанием фосфора (8,76 % P_2O_5), высоким содержанием карбонатов (19,72 % CO_2) и высоким значением кальциевого модуля ($CaO : P_2O_5 = 5,19$).

Химический анализ осадков сточного воды города Навоий, шламового фосфорита и продуктов их переработки проводили нижеприведенными методами. Влажность определяли по ГОСТ 26712-85, зольность по ГОСТ 26714-85 и органику по ГОСТ 27980-80. Определение всех форм по ГОСТу 20851.2-75. Усвояемые формы P_2O_5 определяли по растворимости, как в 2 %-ной лимонной кислоте, так и в 0,2 М растворе трилона Б.

Результаты приведены в таблице 2 и рисунках 1-2.

Полученные результаты. Из таблицы 2 и из рисунка 1-2 видно, что чем выше норма серной кислоты и чем больше берётся осадок сточной воды, тем меньше $P_{2O_{5общ}}$ в продукте, но тем больше относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 , водорастворимой формы CaO , органических веществ и гумусовых веществ. Как видно из табл. 4 при соотношении ОСВ : ШФ = 100 : 10 и норме серной кислоты 30 % от стехиометрии получается органоминеральное удобрения, содержащее $P_{2O_{5общ}}$ – 4,18 %; $P_{2O_{5усв.}}$ по лим. к-те – 1,56 %, $P_{2O_{5усв.}} : P_{2O_{5общ.}}$ - 37,31 %; $P_{2O_{5водн.}} : P_{2O_{5общ.}}$ – 4,23 %; $CaO_{общ.}$ – 14,15 %; $CaO_{водн.}$ – 1,46 %, $CaO_{усв.} : CaO_{общ.}$ – 59,68 %; $CaO_{водн.} : CaO_{общ.}$ – 10,35 %, органические вещества – 42,16%; гумусовые вещества – 23,33%. При этом же

соотношении ОСВ к минерализованной массе, но при норме кислоты 70% получается удобрение, содержащее $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 3,96 %; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те – 3,16%; $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ - 79,78 %; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ – 32,65

Таблица 2

**Состав органоминерального удобрения полученный активацией
шламового фосфорита серной кислотой и осадком сточной воды города
Навоий**

Массовое соотношение ОСВ к фосфориту	P_2O_5 общ %	P_2O_5 усв. %	P_2O_5 водн. %	CaO общ %	CaO усв. %	CaO водн. %	Органи- ческие вещества	Гумусовые вещества
Норма H_2SO_4 от стехиометрии на разложение CaO , 30 %								
100 : 10	4,18	1,56	0,18	14,15	8,44	1,46	42,16	23,33
100 : 20	4,64	1,67	0,23	18,01	10,38	2,08	33,73	18,67
100 : 25	4,80	1,69	0,27	19,41	10,82	2,35	30,67	16,97
100 : 30	4,94	1,71	0,31	20,58	11,19	2,67	28,11	15,56
100 : 40	5,16	1,73	0,37	22,42	11,77	3,11	24,10	13,33
Норма H_2SO_4 от стехиометрии на разложение CaO , 40 %								
100 : 10	4,12	4,12	1,98	13,95	7,56	2,88	41,57	23,01
100 : 20	4,53	4,53	2,10	17,61	9,40	3,99	32,99	18,25
100 : 25	4,68	4,68	2,12	18,92	9,93	4,48	29,90	16,54
100 : 30	4,81	4,81	2,13	20,01	10,28	4,95	27,34	15,13
100 : 40	5,00	5,00	2,15	21,72	10,83	5,73	23,34	12,92
Норма H_2SO_4 от стехиометрии на разложение CaO , 50 %								
100 : 10	4,06	4,06	2,41	13,76	6,69	4,04	41,00	22,69
100 : 20	4,44	4,44	2,53	17,23	8,15	5,41	32,27	17,86
100 : 25	4,57	4,57	2,56	18,46	8,63	6,04	29,17	16,14
100 : 30	4,68	4,68	2,57	19,48	8,96	6,54	26,61	14,72
100 : 40	4,85	4,85	2,58	21,06	9,33	7,46	22,63	12,52
Норма H_2SO_4 от стехиометрии на разложение CaO , 60 %								
100 : 10	4,01	4,01	2,81	13,57	5,93	5,16	40,45	22,38
100 : 20	4,34	4,34	2,92	16,86	6,97	6,69	31,59	17,48
100 : 25	4,46	4,46	2,95	18,02	7,27	7,24	28,47	15,75
100 : 30	4,55	4,55	2,98	18,97	7,51	7,84	25,91	14,34
100 : 40	4,70	4,70	3,02	20,44	7,69	8,97	21,97	12,16
Норма H_2SO_4 от стехиометрии на разложение CaO , 70 %								
100 : 10	3,96	3,96	3,16	13,39	5,31	6,07	39,90	22,08
100 : 20	4,25	4,25	3,22	16,51	6,28	7,82	30,93	17,12
100 : 25	4,35	4,35	3,25	17,60	6,55	8,55	27,81	15,39
100 : 30	4,44	4,44	3,27	18,49	6,74	9,22	25,25	13,98
100 : 40	4,57	4,57	3,29	19,85	6,98	10,22	21,34	11,81

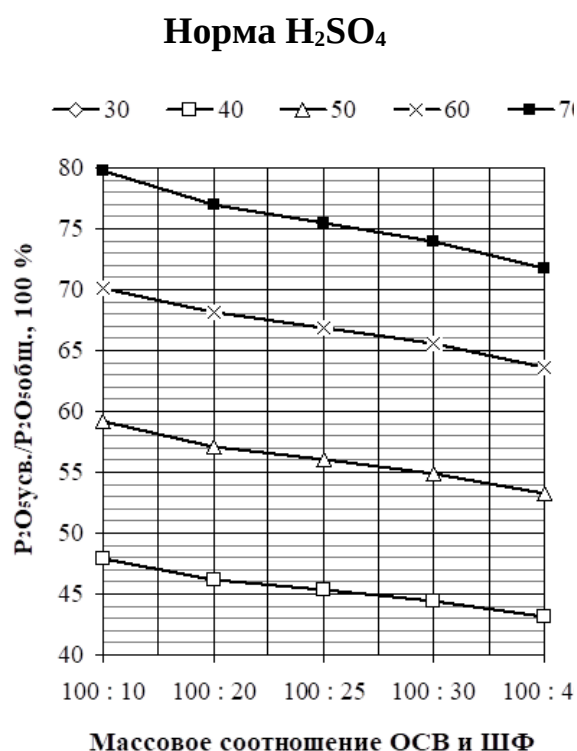


Рис. 1. Зависимость изменения усвояемой формы P_2O_5 по лим. к-те от нормы серной кислоты и массового соотношения ОСВ к

ШФ

некодиционных фосфоритов является 40% от стехиометрии а оптимальным соотношением ОСВ : некодиционный фосфорит можно считать 100 : 30, при котором относительное содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ составляет 51,36 %. При этом органоминеральные удобрения с использованием ШФ имеет состав (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 4,81; $P_2O_{5\text{усв.}}$ 2,13; $CaO_{\text{общ.}}$ 20,01; $CaO_{\text{водн.}}$ 10,28 органические вещества 27,34; гумусового вещества 15,13.

Заключение. Таким образом, проведенное исследование убедительно показывает, что на основе осадков сточных вод после обезвоживания либо без него с использованием небольшого количества

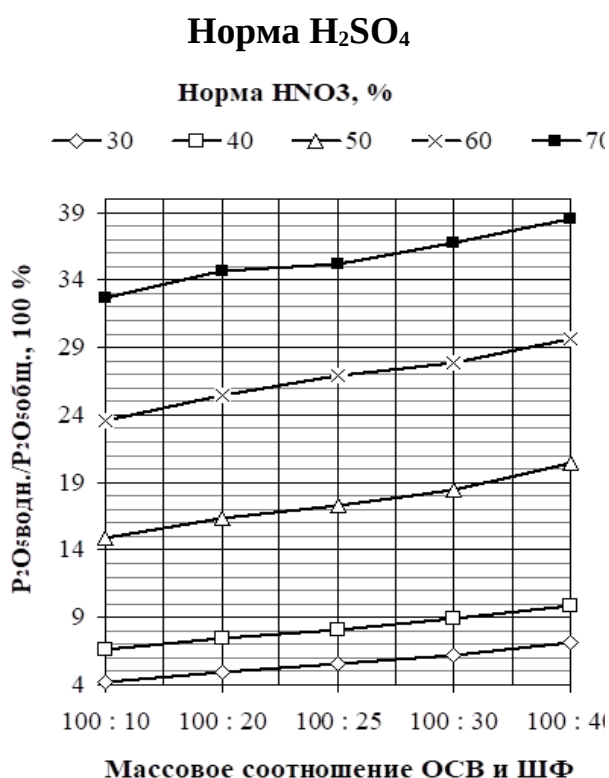


Рис. 2. Зависимость изменения водорастворимой формы P_2O_5 от нормы серной кислоты и массового соотношения ОСВ к

ШФ

серной кислоты или других минеральных кислот используемых при получении минеральных удобрений можно интенсивно перерабатывать осадков сточных вод и шламового фосфорита в органоминеральные удобрения.

Библиография

1. Мерзлая Г. Е. Использование органических отходов в сельском хозяйстве //Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. – №. 3. – С. 48-54.

2. Зайнуллин Р. Р., Галяутдинов А. А. Современное состояние и перспективы утилизации осадков сточных вод //Инновационная наука. – 2016. – №. 6-2. – С. 74-75.

3. Черниш Є. Ю. Экобиотехнология обработки иловых осадков: удаление соединений фосфора //Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – №. 2. – С. 60-68.

4. Крупнова Т. Г., Кострюкова А. М., Машкова И. В. Обзор современных технологий обработки осадков городских сточных вод //Сельское, лесное и водное хозяйство. – 2014. – №. 7. – С. 3-12.

5. Валетов Д. С., Кащенко О. В. Анализ методов утилизации осадков городских сточных вод //Academy. – 2018. – №. 12 (39). – С. 16-20.

6. Зайнуллин Р.Р., Галяутдинов А.А. Особенности утилизации и переработки осадков городских сточных вод. Международный научный журнал «Инновационная наука» № 6. 2016. – С. 69-70.

7. Зайнуллин Р.Р., Галяутдинов А.А. Современное состояние и перспективы утилизации осадков точных вод. Международный научный журнал «Инновационная наука» № 6. 2016. – С. 74-75.

8. Калимуллина Д.Д., Багаутдинов И.Э. Утилизация осадков городских сточных вод. Международный научный журнал «Инновационная наука» № 5. 2016. – С. 115-116.