

На правах рукописи

БАБАКОВА Ольга Васильевна

**ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ
ВОД ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В ИСКУССТВЕННУЮ
ПОЧВУ ДЛЯ ЛАНДШАФТНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06 -Технология и переработка полимеров
и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Саратов 2005

Диссертация выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» и ООО «Саратоворгсинтез».

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор
Артеменко Серафима Ефимовна

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Решетов Вячеслав Александрович

доктор химических наук, профессор
Губина Тамара Ивановна

Ведущая организация – ФГУП НИИ Полимеров, г. Саратов

Защита состоится 16 декабря в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» по адресу: 413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17, Технологический институт Саратовского государственного технического университета, ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета.

Автореферат разослан «16» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

2007-4
2434

2358110

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последнее время во всем мире остро стоит проблема переработки и утилизации отходов полимерных материалов. Произошла резкая смена приоритетов в ассортиментном составе полимерных материалов. Доказана способность быстро разрушаться в природной среде материалов на основе природных высокомолекулярных соединений (целлюлозы, крахмала, белков, олигосахаров и др.). К ним относится и такой материал, как осадки промышленно-коммунальных сточных вод. Эти осадки представляют собой отход производства и в то же время многокомпонентную систему из природных полимерных веществ в качестве основы, наполненной тонкодисперсными частицами кристаллов химических соединений различной природы в виде солей и микроэлементов. Известны способы получения различных материалов, в том числе и композиционных, из осадка сточных вод с применением и без применения связующих веществ. К таким материалам относится «искусственная почва». Особенно широкое распространение различных идей и решений по созданию искусственной почвы отмечается в мегаполисах западных стран, США и Японии, что связано с резким сокращением площади пахотно-пригодных земель и снижением содержания гумуса в почвах. В то же время градоустройство, многокилометровые автотрассы, спортивные комплексы и другие крупномасштабные сооружения с развитием цивилизации требуют для озеленения специфического ландшафтного дизайна и плодородных почв для выращивания широкого спектра зеленых насаждений.

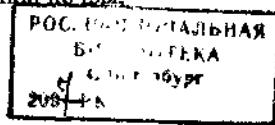
При получении искусственной почвы используются полиакриламид, сополимеры акриламида и другие растворимые в воде высокомолекулярные соединения, различные по химической природе, способные образовывать в результате взаимодействия полимер-полимерные комплексы. Использование искусственной почвы для восстановления природного и создания искусственного ландшафта является современной актуальной проблемой, решающей две задачи:

- безопасная утилизация накопленных и вновь образующихся осадков бытовых и производственных сточных вод;
- восстановление нарушенных и обедненных почв для создания многолетних природных и искусственных ландшафтов.

Цель работы. Переработка полимерсодержащих осадков сточных вод химического предприятия в искусственную почву и определение эффективности ее использования в качестве почвоулучшающей добавки для ландшафтно-дизайнерского проектирования.

Для достижения поставленной цели в задачи работы входило:

- исследовать изменение состава и свойств осадков сточных вод после обработки их полимерными реагентами на основе акриламида;
- определить механизм формирования искусственной почвы;



- исследовать влияние обработки осадков полимерными реагентами на накопление тяжелых металлов зеленой массой растений;
- изучить воздействие искусственной почвы на рост, развитие и продуктивность растений;
- определить экономическую эффективность получения и использования искусственной почвы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- разработан процесс переработки полимерсодержащих отходов химического предприятия в искусственную почву, включающий обработку осадков производственных сточных вод катионными сополимерами акриламида с последующим прессованием на ленточном фильтр-прессе;
- исследован механизм физико-химического взаимодействия при формировании полимерной многокомпонентной композиции, обладающей составом и свойствами почв;
- установлен принципиально новый подход к проблеме почвообразования;
- показано, что наполняющие искусственную почву ионы тяжелых металлов находятся в устойчивых естественных органоминеральных комплексах, что служит детоксикации их как медленно действующего органоминерального удобрения;
- доказано, что органическая часть искусственной почвы сохраняет ферментативную активность и является биогенной добавкой, повышающей микробную активность почвы и всхожесть семян;
- разработан способ повышения биodeградability токсичных компонентов искусственной почвы с получением безопасного органоминерального удобрения «Органокомпост».

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- доказана возможность переработки осадков производственных сточных вод в многокомпонентную полимерную композицию, обладающую составом и свойствами почв. Полученная композиция относится к нетоксичным веществам, что позволяет решить проблему безопасной утилизации накопленных и вновь образующихся осадков производственных сточных вод;
- впервые доказана возможность применения искусственной почвы в качестве почвоулучшающей добавки при восстановлении нарушенных и обедненных почв, благоустройстве городов и создании многолетних природных и искусственных ландшафтов;
- разработаны и утверждены: ТУ 0135-010-47773778-2004 «Органокомпост. Органоминеральное удобрение»; технологический регламент № 3-04 производства органоминерального удобрения «Органокомпост» из осадков сточных вод биологических очистных сооружений; технологический регламент применения органоминерального удобрения «Органокомпост»;
- получены экологический сертификат соответствия № 00000378, регистрационный номер № ОС-26 АБВ от 27.12.2002 г. и санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.18.013.А.000184.04 от 23.07.2004 г.

На защиту выносятся следующие положения:

- процесс переработки полимерсодержащих осадков сточных вод в искусственную почву, заключающийся в фильтр-прессовании осадков сточных вод, обработанных катионными флокулянтами на основе акриламида;
- механизм обработки осадков бытовых и сточных вод сополимерами акриламида, которые изменяют их свойства, снижают доступность и токсическое действие тяжелых металлов на растения;
- структура и свойства искусственной почвы, представляющей многокомпонентную полимерную композицию, пригодную для формирования художественного ландшафта и применения при почвообразовательных и озеленительных работах;
- принципиально новый подход к проблеме почвообразования;
- влияние агрохимических показателей созданной искусственной почвы на ускорение роста и развития растений.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на III Международной научно-практической конференции «Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования» (г. Пенза, 2001 г.), межвузовской научно-практической конференции «Экологизация подготовки специалистов в вузах. Утилизация и переработка отходов» (СГТУ, г. Саратов, 2001 г.), Международном рабочем совещании «Биотехнологическое сопровождение процессов уничтожения химического оружия» (ИБФРМ РАН, г. Саратов, 2001 г.), Общероссийском совещании комитета по экологии Государственной Думы (г. Москва, 2003 г.), межвузовской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (СГТУ, г. Саратов, 2003 г.), Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (ЭТИ, г. Энгельс, 2004 г.), IV Международном конгрессе «ВэйстТэк-2005» (г. Москва, 2005 г.). За участие в конкурсах на лучшую научно-техническую разработку работа отмечена дипломом национальной системы «Интеграция», по результатам Всероссийского конкурса «Инженер года» в 2002 г. автор работы награжден сертификатом профессионального инженера России.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 10 работ, в том числе 3 публикации в центральной печати, 7 статей в сборниках материалов конференций, получен приоритет на патентование разработки.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методического раздела, трех глав с обсуждением экспериментальных данных, выводов, списка использованной литературы, акта о внедрении разработанной полимерной композиции и приложения. Текст диссертационной работы изложен на 158 страницах, содержит 36 рисунков, 31 таблицу, 1 схему, 1 приложение. Список использованной литературы включает 125 наименований.

Автор выражает благодарность научному консультанту к.т.н. Л.А. Тархановой за научную и техническую помощь при выполнении работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определена ее цель и сформулированы задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения об апробации результатов исследования.

Глава 1. Литературный обзор состояния проблемы

На основании анализа отечественных и зарубежных литературных источников рассмотрены теоретические основы переработки полимерсодержащих осадков сточных вод в искусственную почву (ИП) при полимер-полимерном взаимодействии между биополимерной матрицей на основе биополимеров и гуминовых соединений активного ила, составляющего основную долю осадка, а также высокомолекулярного катионного полимера на основе акриламида, и последующем фильтр-прессовании.

Применение осадка сточных вод в качестве основы для получения ИП ведет к утилизации крупнотоннажных отходов и повышению плодородия почвы за счет обогащения ее органическими веществами, общими и подвижными формами элементов питания.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Представлены характеристики материалов, используемых при переработке, методы исследования и методики испытаний. В качестве связующего использовалась смесь сырых осадков производственных и бытовых сточных вод ООО «Саратоворгсинтез». Смесь содержит в своем составе биополимеры активного ила очистных сооружений, гуминовые и фульвокислоты, которые при обработке смеси катионными высокомолекулярными полимерами акриламида вступают в полимер-полимерные взаимодействия. Наполнителем является органоминеральная часть смеси осадков в виде солей и микроэлементов (тяжелые металлы). Проведены физико-химические, агро- и биохимические исследования исходной смеси осадков, искусственной почвы, органомпоста, полученного из ИП и опилок древесных пород, а также фитомассы, выращенной с применением ИП по методикам ГОСТ, федеральных нормативных документов (ПНДФ) и по методикам выполнения измерений (МВИ), разработанным в ЦЛ ООО «Саратоворгсинтез». Объектами газохроматографического анализа являлись исходная смесь осадков производственных и бытовых сточных вод, рабочий раствор катионного полимера Zetag-92 (Швейцария), а также ИП, полученная в результате фильтр-прессования, и органомкомпост. Исследования проводили с применением комплекса совре-

менных взаимодополняющих методов: фотоколориметрии (фотоколориметр КФК-2), кондуктометрии (кондуктометр Анион 4100), атомной спектрометрии (спектрометр ААС-3), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр типа Infracum FT-801), газовой хроматографии (хроматограф Кристалл-2000), рентгенофазовой дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0) и оптической микроскопии (микроскоп МБИ-15-2).

Глава 3. Физико – химические основы переработки осадков сточных вод в искусственную почву

Переработка заключается в обезвоживании сырых осадков производственных и бытовых сточных вод на угловых фильтр-прессах с предварительной обработкой катионными флокулянтами типа Zetag-89, Zetag-92 (четвертичные аммониевые соли полиаминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты) или ОКФ (аминометилированные полиакриламиды). Химические формулы катионных флокулянтов Зетаг-92 и ОКФ приведены на рис. 1.

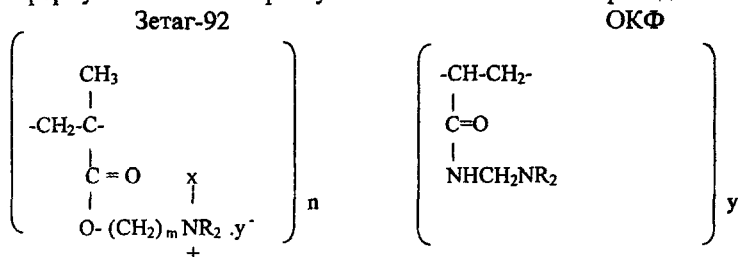


Рис. 1. Химические формулы Zetag-92, где $m=2,3$; $R_2 = \text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$; $x = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ и др.; $y^+ = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$; и ОКФ, где $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Технологический процесс формирования искусственной почвы включает две стадии: предварительное сгущение смеси осадков с флокулянтном на сгустителе осадков и обезвоживание на угловом фильтре, которые входят в состав промышленной установки. Площадь фильтрующей поверхности составляет $103,53 \text{ м}^2$. Параметры процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры процесса получения искусственной почвы

| Вид осадка | Марка флокулянта | Концентрация флокулянта, % | Расход флокулянта, л/ч | Расход флокулянта, кг/т | Подача осадка, $\text{м}^3/\text{ч}$ | Массовая доля сухого вещества в смеси осадка, % | Массовая доля сухого вещества в готовом продукте, % |
|------------|------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|---|
| Смесь | ОКФ | 0,2-0,355 | 900-5000 | 4,6-14,9 | 27-50 | 1,11-3,53 | 17,66-27,2 |
| Смесь | Зетаг-92 | 0,2-0,235 | 900-3000 | 1,9-8,8 | 27-50 | 1,3-3,53 | 18,02-26,67 |
| Смесь | Зетаг-89 | 0,19-0,22 | 900-4000 | 1,3-6,4 | 27-50 | 1,16-1,9 | 18,0-23,77 |

Процесс обеспечивает повышение водоотдачи осадков с получением пластичного продукта с содержанием сухого вещества до 27,2% и снижение объема осадков в ~20 раз. Данные производственных испытаний показывают, что плотность смеси осадков перед обезвоживанием составляет 1,01-1,014 кг/м³, после прессования - 1,200 кг/м³. Удельное сопротивление фильтрации снизилось с 361*10⁻¹⁰ до 17*10⁻¹⁰ см/г. Установлено, что пластичность и транспортабельность обусловлены действием на осадки катионных сополимеров – флокулянтов, содержащих катионные аминогруппы и нейтральные карбамидные и метильные группы. Карбоксильные и фенольные группы гуминовых кислот и аминогруппы флокулянта реагируют между собой в стехиометрическом соотношении. При этом образуются сложные высокомолекулярные полимер-полимерные комплексы по схеме (рис.2):

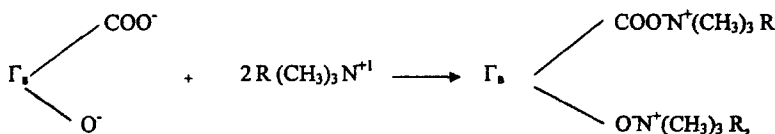


Рис. 2. Схема взаимодействия гуминовых кислот и флокулянта, где Γ_1 и R- фрагменты соответственно гуминовых кислот и флокулянта

Вследствие повышения гидрофобности комплексы выделяются из водной среды в виде твердой фазы. На рис.3 представлена схема строения фульвокислоты с основными функциональными группами, наличие которых определяет свойства гуминовых кислот при образовании полимер-полимерных комплексов и связи с органическими веществами, поступающими с осадками производственного стока.

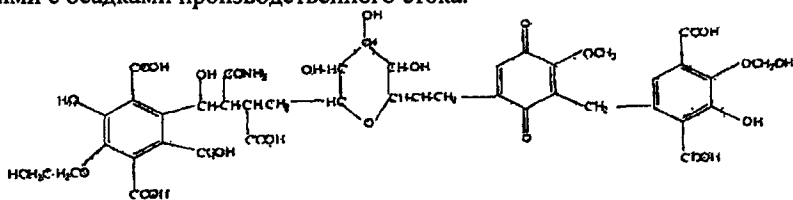


Рис. 3. Схема строения фульвокислоты

Молекулярная масса фульвокислот достигает 670-950, гуминовых кислот-1300-1500 и более. Толщина молекулы по рентгеноструктурным данным 0,4 нм. Молекулярная масса катионного флокулянта достигает 20 млн. Визуально проследить все стадии флокуляции удалось оптической микроскопией (рис.4) при одном и том же увеличении (40х).

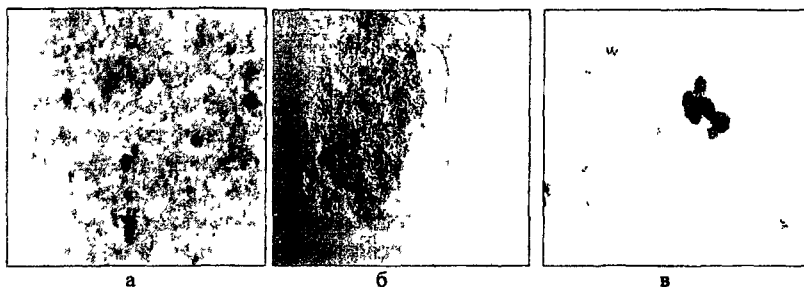


Рис. 4. Макроструктура осадков в процессе флокуляции:

а - исходный, не обработанный осадок; б - осадок в начальной стадии флокуляции; в - сфлокулированный агрегат

Доказано, что ИП содержит в качестве наполнителя все основные минеральные компоненты, характерные для почв. Это позволяет сделать вывод о наличии в ИП склонных к образованию химических связей неорганических компонентов в обменных формах, доступных для питания растений. Химический состав ИП, полученной из осадков производственных и бытовых сточных вод, позволяет сравнить созданную композицию с натуральной почвой (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительный химический состав искусственной и натуральной почв

| № п/п | Показатель | Ед. изм. | Содержание в искусственной почве | Содержание в натуральной почве |
|-------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1 | РН солевой вытяжки | Ед. | 7,63 | 7,74 |
| 2 | Обменная кислотность | ммоль/100г | 15,31 | 0,20 |
| 3 | Обменный алюминий | ммоль/100г | н/о | н/о |
| 4 | Обменный кальций | ммоль/100г | 18,75 | 21,25 |
| 5 | Обменный магний | ммоль/100г | 11,25 | 1,5 |
| 6 | Ион сульфата | ммоль/100г | 1191,49 | 3,4 |
| 7 | Ион карбоната | ммоль/100г | 0,38 | 0,01 |
| 8 | Ион бикарбоната | ммоль/100г | 2,25 | 0,765 |
| 9 | Ион хлорида | ммоль/100г | 0,72 | 0,21 |
| 10 | М.д.хлорид-иона | % | 0,026 | 0,007 |
| 11 | М.д.кальция водорастворимого | % | 0,095 | 0,01 |
| 12 | М.д.магния водорастворимого | % | 0,0061 | 0,00305 |
| 13 | М.д. бикарбонат-иона | % | 2,58 | 0,44 |
| 14 | Обменный марганец | млн ⁻¹ | 0,137 | 0,047 |

Содержание тяжелых металлов в ИП определено в сравнении с нормируемыми показателями для удобрений I и II групп по ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» (табл. 3).

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в искусственной почве в сравнении со стандартными удобрениями (мг/кг сухой массы)

| Металл | Искусственная почва | Содержание в удобрении по ГОСТ | |
|----------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| | | I группа удобрений | II группа удобрений |
| Никель | 82-2100 | 200 | 400 |
| Марганец | 48-270 | - | - |
| Железо | 4316-11100 | - | - |
| Медь | 48-210 | 750 | 1500 |
| Цинк | 57-410 | 1750 | 3500 |
| Свинец | 20-89 | 250 | 500 |
| Кадмий | 2,3-7,8 | 15 | 30 |

По всем металлам ИП соответствует нормам для удобрения или почвоулучшающей добавки. Применение катионных полимеров направлено на связывание тяжелых металлов в малоподвижные в природной среде комплексы. Данные исследований показали, что связанные формы металлов составляют 97,2-100 %. Подобная тенденция характерна для медленно действующих удобрений. Данные, полученные автором, подтверждены независимым аккредитованным органом - «Испытательным центром пищевой продукции, продовольственного сырья, кормов, воды и почв» ГЦАС «Московский». Хроматографический анализ позволил проследить формирование композиции в результате концентрирования основных компонентов органической части в массе сухого вещества при полимер-полимерном взаимодействии. Для сравнения приведен состав 0,2%-ного водного раствора катионного полимера Zetag-92, который доказывает наличие основных компонентов полимера в составе ИП (табл.4).

Таблица 4

Данные хроматографического анализа смеси сырых осадков, водного раствора флокулянта и искусственной почвы

| Время выхода | Компонент | Концентрация компонента в смеси осадков, С _к , мг/кг сухого вещества | Концентрация компонента в 0,2%-ном водном растворе Zetag-92, мг/кг сухого вещества | Концентрация компонента в ИП, С _к , мг/кг сухого вещества |
|--------------|----------------------|---|--|--|
| 0:38 | Ацетальдегид | 1,3 | 0,0645 | 0,337 |
| 0:48 | Метанол | Н/0 | 1,0 | 0,265 |
| 1:05 | Ацетон | 362 | 0,8 | 0,506 |
| 1:10 | X ₁ | Н/0 | - | 0,506 |
| 1:34 | Диизопропиловый эфир | 12,4 | 0,0340 | 0,106 |
| 2:02 | X ₂ | 1,80 | - | 0,075 |
| 2:20 | Метилакрилат | Н/0 | - | 0,0063 |
| 3:05 | X ₃ (ММА) | Н/0 | 0,2581 | 0,0253 |
| 3:26 | Бензол | 1,38 | - | 0,0059 |

| Время выхода | Компонент | Концентрация компонента в смеси осадков, C_k , мг/кг сухого вещества | Концентрация компонента в 0,2%-ном водном растворе Зетаг-92, мг/кг сухого вещества | Концентрация компонента в ИП, C_k , мг/кг сухого вещества |
|--------------|-----------------|--|--|---|
| 5:01 | X_4 | 3,00 | 0,1 | 0,0145 |
| 6:19 | X_6 | Следы | - | 0,0108 |
| 7:28 | Толуол | 12,70 | - | 0,277 |
| 9:56 | X_8 | Н/О | - | 0,013 |
| 14:48 | Этилбензол | 0,85 | - | 0,014 |
| 19:14 | X_9 | 1,25 | - | 0,0193 |
| 22:56 | Изопропилбензол | 38,30 | - | 0,834 |

Избыточное содержание компонентов, не участвующих в полимер-полимерных взаимодействиях, удаляется с фильтратом в «голову» очистных сооружений на повторное биохимическое окисление. Полученные данные позволили разработать метод оперативного экологического контроля за поведением специфических органических компонентов производств химического предприятия в процессе почвообразования, так как значительная часть органических соединений относится к характерной составляющей гумуса. ИКС - анализ подтвердил наличие основных функциональных групп (метильные, гидроксильные, аминогруппы (рис. 5).

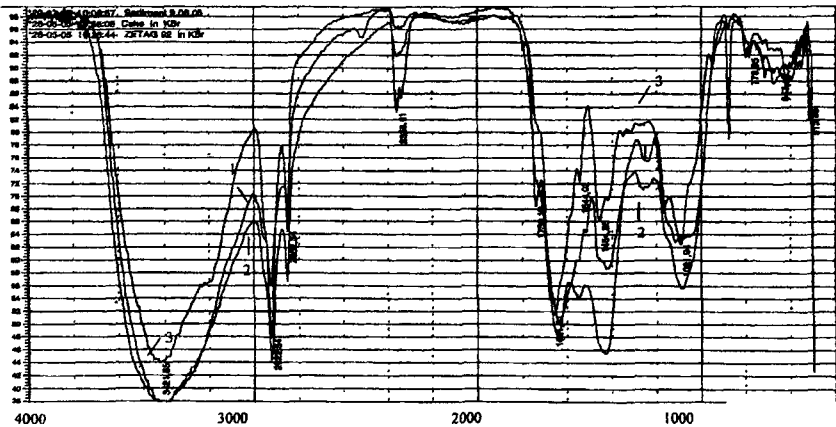


Рис. 5. Сравнение ИК-спектров смеси сырых осадков (1); искусственной почвы (2); флокулянта (3)

Отмечено, что спектры смеси осадков, флокулянта и ИП содержат полосы с интенсивным поглощением в области $1200-1720 \text{ см}^{-1}$. Известно,

что это хорошо согласуется с представлением о полимерной природе флокулянта, смеси осадков, включающих биополимерные структуры активного ила, и полученной ИП. Четкие полосы при $2800-3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют связям $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, а при 1100 см^{-1} – связям C-O и C-C . Поглощение в области 1450 см^{-1} , очевидно, обусловлено скелетными колебаниями гетероциклов. В ИП исчезает полоса 875 см^{-1} (CO_3) и увеличивается полоса связи $-\text{Si-O-Si}-$. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа. Доминирующей фазой в ИП является α -кварц SiO_2 . В натуральной почве определено наличие полос в области 796 и 1031 см^{-1} , характерных для связи $-\text{Si-O-Si}-$. Доминирующая фаза также α -кварц. Натуральная почва представляет собой в основном соединения кремния - α -кварц SiO_2 , иллит, плагиоклаз и в незначительном количестве кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Полученная по предлагаемой технологии ИП содержит в основном соединения кремния (α -кварц, β -кristобелит, плагиоклаз), а также кальцит и в незначительном количестве глинистые минералы. Наличие двух пространственных форм SiO_2 (α -кварц, β -кristобелит) указывает на существование полимерной решетки типа



силикатов. На рис.6, 7 отображены данные рентгенофазового анализа натуральной и искусственной почв, показывающие наличие основных компонентов кристаллической фазы.

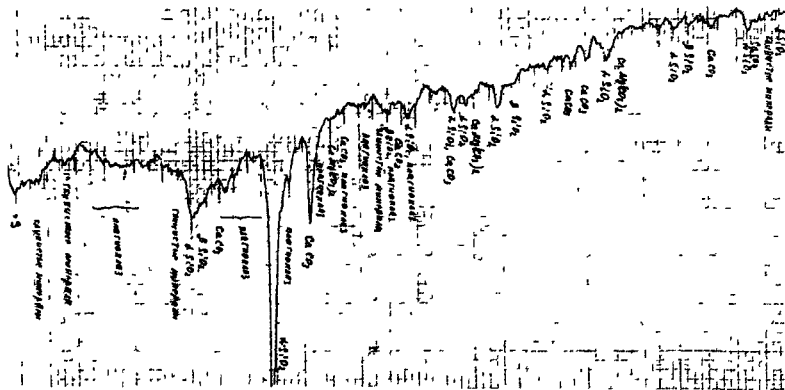


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ искусственной почвы

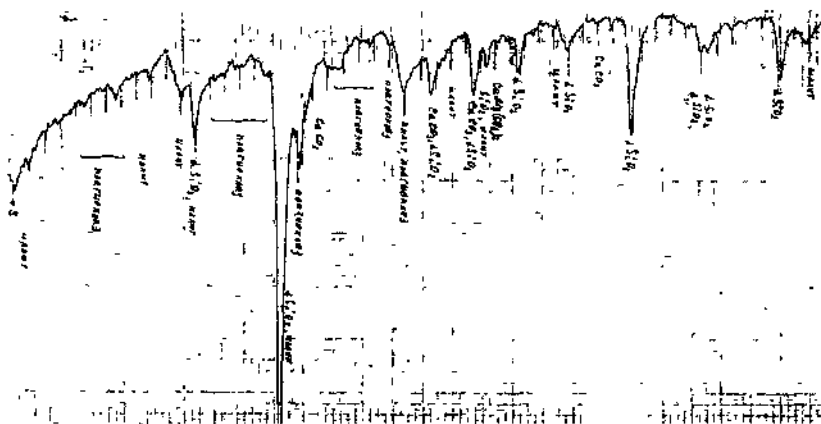


Рис. 7. Рентгенофазовый анализ натуральной почвы

Соединения кремния в почвенном растворе представлены ортокремниевой кислотой H_4SiO_4 или ее полимерными формами, а в твердых фазах одновременно сосуществуют аморфный и кристаллический диоксиды кремния SiO_2 (кварц) и минералы группы алюмосиликатов. Данные исследований подтвердили наличие в натуральной почве соединений кремния в доминирующей фазе и присутствие в ИП полимерных форм кремниевой кислоты.

Глава 4. Биохимические и агрохимические исследования искусственной почвы

Основная часть микробиологического состава ИП представлена бактериями, использующими минеральные формы азота. Агрохимическая характеристика ИП включает данные по содержанию основных элементов питания растений, таких, как азот, фосфор, калий, а также зольность, влажность и pH. Сравнение агрохимической характеристики ИП с традиционными органическими удобрениями показало, что полученная из осадков производственных и бытовых сточных вод ИП по ряду показателей превышает аналогичные в торфяном навозе, птичьем помете, а также в биогумусе и подстилочном навозе. Это предопределяет положительное влияние на питательный режим почвы и, как следствие, на урожайность и качество растениеводческой продукции (табл. 5).

Таблица 5

Сравнительная агрохимическая характеристика искусственной почвы и органических удобрений, % от абс. сухой массы

| Показатель | Искусственная почва | Торфяной навоз | Навоз на соломенной подстилке | Биогумус на основе осадков сточных вод | Биогумус из навоза крупного рогатого скота | Биогумус из птичьего помета |
|--------------|---------------------|----------------|-------------------------------|--|--|-----------------------------|
| Азот общий | 5,4 | 1,7-2,0 | 0,7-0,8 | >0,8 | >1,1 | >0,9 |
| Фосфор общий | 2,34 | 0,7-0,8 | 0,4-0,5 | >1,5 | >0,9 | >3 |
| Калий общий | 0,95 | 2,3-3,0 | 0,7-0,8 | >0,4 | >0,9 | >0,7 |
| pH KCl | 7,5 | 6,5-7,5 | 7,9-8,0 | 6,0—7,5 | 6,5-7,5 | 6,5-7,5 |
| Зольность | 27 | - | - | <30 | <40 | <65 |
| Влажность | 85 | 70-75 | 70-75 | <50 | <50 | <50 |

Объектами мониторинга являлись почвы и растительная масса контрольного и опытных участков, на которые вносили ИП из расчета 80; 133; 267 т/га пахотного слоя почвы. Мониторинг осуществляли по содержанию тяжелых металлов в исследуемых почвах до посадки семян и по окончании эксперимента. В качестве посевного материала была выбрана газонная трава. По всем металлам удалось проследить изменение их содержания в процессе роста зеленой массы и смены погодных условий. Отмечено, что с наступлением жаркого периода в конце лета и снижением количества свободной влаги в почве идет интенсивное поглощение корневой системой почвенной влаги с содержащимися в ней подвижными формами металлов, что вызывает поддержание в зеленой массе высокого уровня железа, никеля, кадмия, свинца и меди как в растениях контрольной группы, так и в растениях опытных участков. Доказано, что внесение ИП не вызывает достоверного увеличения содержания металлов в фитомассе относительно контроля. На рис.8 на примере марганца показано изменение содержания элемента в фитомассе в течение года.

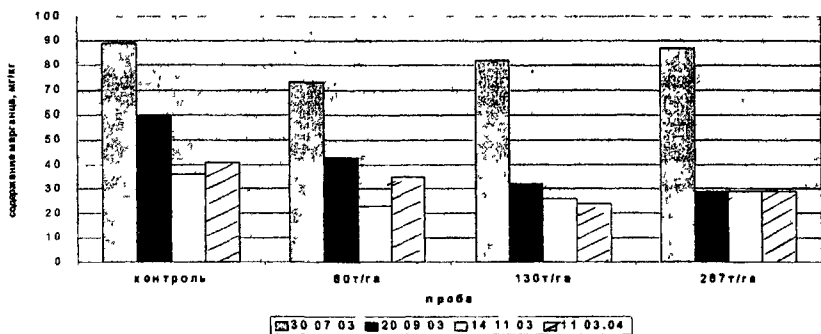


Рис. 8. Изменение содержания марганца в фитомассе в течение года

Доказано, что с увеличением количества вносимой ИП, при одинаковой дозе поливной воды возрастает содержание гигроскопической влаги, что связано с повышением содержания полимеров во вносимой ИП, способствующем удержанию почвенной влаги и увеличению межполивного периода (рис. 9).

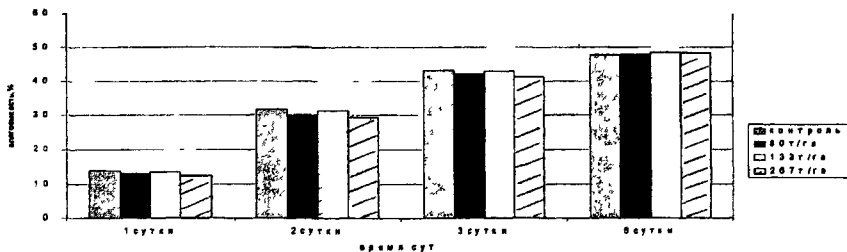


Рис. 9. Зависимость изменения влагоемкости почвы от дозы ИП

Это явление имеет огромную ценность в засушливые периоды. Визуальные наблюдения при внесении в песчаную почву 80 т/га искусственной почвы показали, что растения выживали без полива до 10 суток, тогда как растения контрольной группы погибали на 4-5-е сутки. Внесение ИП может оказывать положительное влияние в борьбе с ветровой эрозией, предохраняя почвенный слой от высыхания. Явление фитотоксичности, выражающееся в негативном воздействии металлов и специфической органики на рост, развитие и урожайность растений, было изучено путем определения урожайности кресс-салата и всхожести его семян. Семена кресс-салата всходят в основном на третьи сутки как на контрольных, так и на опытных участках. Применение ИП для выращивания растений не вызывает снижения всхожести семян. Урожайность кресс-салата на контрольном и опытных участках составила 2,85 т/га, т.е. фитотоксический эффект отсутству-

ет. Однако выживаемость патогенной микрофлоры достаточно велика, а специфическая органика, поступающая с производственными стоками в осадки, настолько токсична, что привела к необходимости использования дополнительных методов снижения зоотоксичности ИП (т.е.токсического действия на пищевую цепь животных и человека). В качестве наиболее эффективного был выбран метод компостирования с опилками древесных пород.

Глава 5. Получение органомкомпоста

Компостирование облегчает дальнейшее усвоение композиции в почве и значительно снижает количество патогенных микробов. Технология ИП позволила снизить объемы образующегося осадка и его влажность, что привело к уменьшению площадей для производства и хранения готового компоста. Пластичное транспортабельное состояние ИП улучшает процесс перемешивания компонентов. Соотношение компонентов составляло: ИП: опилки как 1:1 и 1:2 по объему. Отмечено, что процесс протекал с двумя температурными максимумами. Период созревания продолжался 145 дней, период остывания составил 18 дней. Сведения о течении процесса компостирования и его эффективности более полно отражены в данных о поведении специфических компонентов производственного стока (рис. 10-11).

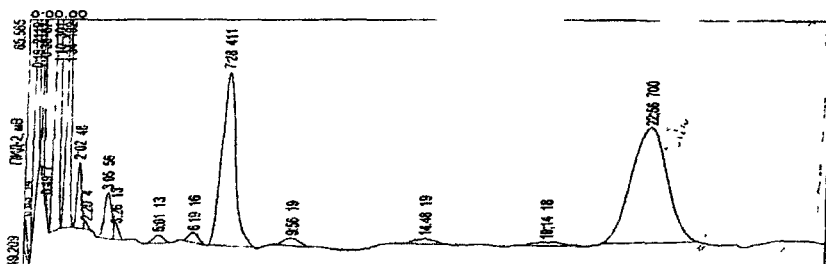


Рис.10. Состав органической части искусственной почвы

Данные рис.11 наглядно иллюстрируют процесс разложения специфической для ООО «Саратоворгсинтез» органики в ИП при компостировании. После созревания в органомкомпосте остаются компоненты, присущие флокулянту и определяемые в чистой натуральной почве. Доказано наличие этих компонентов (ацетальдегид, метанол, ацетон) в активном веществе почвы. Таким образом, в процессе переработки получена ИП, идентичная натуральной почве (рис.12). Это предопределило принципиально новый подход к проблеме почвообразования.

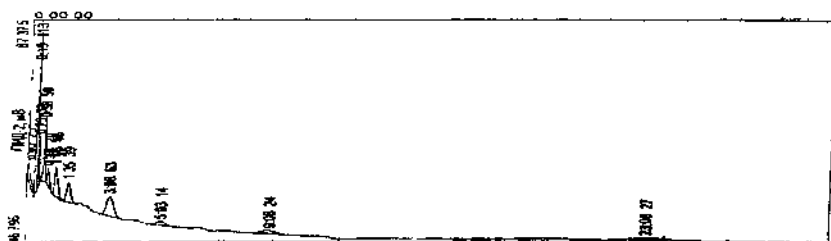


Рис. 11. Состав органической части органокомпоста

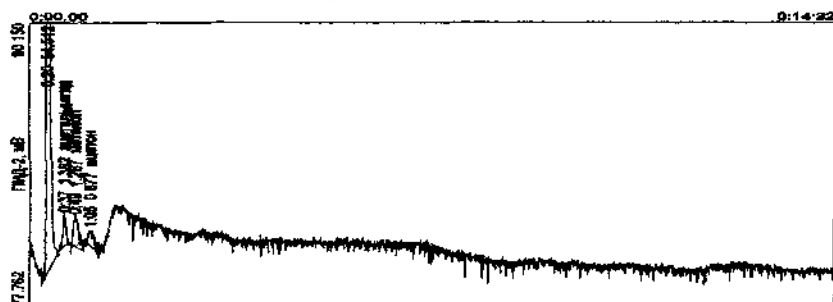


Рис. 12. Состав органической части натуральной почвы

В процессе компостирования наряду с деструктивными процессами происходят процессы образования качественно нового компонента – гумуса, определяющего плодородие почвы, содержание которого возросло в 8 раз по сравнению с исходным, что значительно повышает ценность полученной ИП при использовании в качестве почвоулучшающей добавки для восстановления деградированных почв, утративших гумусовый горизонт, песчаных карьеров и горных выработок, а также для выращивания рассады декоративных и лесных культур (табл. 6).

Таблица 6

Изменение содержания гумуса в процессе компостирования

| Показатель | Содержание в ИП | Содержание в органокомпосте, при соотношении 1:1 | | Содержание в органокомпосте, при соотношении 1:2 | |
|------------|-----------------|--|----------|--|----------|
| | | начальное | конечное | начальное | конечное |
| Гумус, % | 4,7 | 6,7 | 36,5 | 4,95 | 37,4 |

Гумификация отражается данными ИК-спектрального анализа. В компосте отмечается против спектра ИП уменьшение полосы в области 3400 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи νOH , а также полос, характерных для $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ (2923 и 2852 см^{-1}). Резко снижается интенсивность поглощения в области 1091 см^{-1} , которая соответствует связи

Si-O-Si, как по сравнению с ИП, так и с натуральной почвой. Увеличивается интенсивность поглощения в области 1427 см^{-1} , которая соответствует связи CO_3^{-2} . Данные рентгенофазового анализа подтвердили наличие CO_3^{-2} в доминирующей фазе. Появляются небольшой интенсивности полосы при 1544 и 875 см^{-1} , соответствующие содержанию амидов и полиядерных ароматических соединений. В целом спектры ИП, натуральной почвы и органокомпоста почти идентичны (рис. 13).

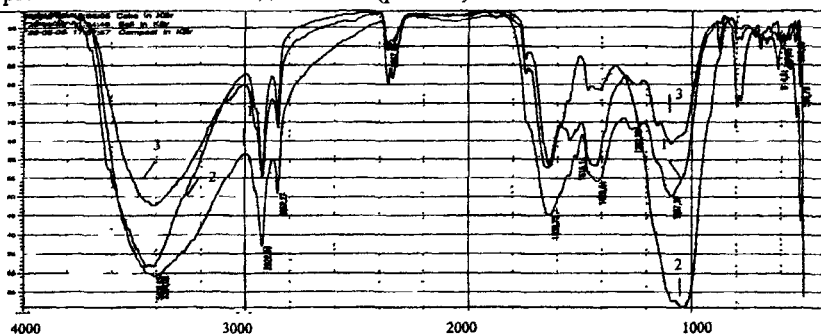


Рис. 13. Сравнение ИК-спектров искусственной почвы (1), натуральной почвы (2) и органокомпоста (3)

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что по показателям качества согласно ТУ 0135-010-47773778-2004 срок созревания органокомпоста составил в условиях холодного лета 105 дней. По содержанию специфической органики срок созревания увеличился до 163-176 дней. Остаточное содержание флокулянта играет роль в сохранении органоминеральных комплексов тяжелых металлов, содержание которых не увеличивается на всем протяжении процесса компостирования. Мониторинговые исследования позволили проследить за распадом специфической органической составляющей ИП в процессе гумификации. Это значительно повышает ценность полученной ИП при использовании в качестве почвоулучшающей добавки для восстановления деградированных почв, утративших гумусовый горизонт, песчаных карьеров и горных выработок, а также для выращивания рассады декоративных и лесных культур. Органокомпост является неоценимым продуктом при ландшафтно-дизайнерских работах, что подтверждено Экологическим сертификатом соответствия и санитарно-эпидемиологическим заключением.

Общие выводы

1. Впервые разработан процесс переработки полимерсодержащих осадков сточных вод химического предприятия в искусственную почву.
2. Исследован механизм полимер-полимерных взаимодействий при образовании композиции «искусственная почва».

3. Установлен принципиально новый подход к проблеме почвообразования.
4. Различными взаимодополняющими методами (атомная спектрометрия, газовая хроматография, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовая дифрактометрия, оптическая микроскопия) подтверждена научная гипотеза о возможности получения полимерной композиции, которая соответствует требованиям ГОСТ 17.4.3.07-2001 «Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений».
5. Проведенный комплекс физико-химических, агро- и биохимических исследований доказал, что «искусственная почва», представляющая собой полимерную композицию, является нетоксичным субстратом, обладающим составом и свойствами натуральных почв. Наполняющие ее ионы тяжелых металлов находятся в устойчивых естественных органоминеральных комплексах, что служит детоксикации их как медленно действующего органоминерального удобрения. Органическая часть полимерной композиции сохраняет ферментативную активность и является биогенной добавкой, повышающей микробную активность почвы и замедляющей ветровую эрозию.
6. Разработан способ повышения биodeградальности токсичных компонентов «искусственной почвы» с получением безопасного полимер-органоминерального удобрения «Органокомпост».
7. Показана эффективность полученного органокомпоста как источника гумуса, способного к образованию плодородного горизонта на обедненных и песчаных почвах, в декоративном цветоводстве и при ландшафтно-дизайнерских работах. Экономическая эффективность проекта составляет 429241,36 руб/год.
8. Основные разделы работы вошли в состав ТУ 0135-010-47773778-2004 «Органокомпост. Органоминеральное удобрение», технологического регламента № 3-04 производства органоминерального удобрения «Органокомпост» из осадков сточных вод биологических очистных сооружений, технологического регламента применения органоминерального удобрения «Органокомпост».

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Бабакова О.В. Разработка технологии полимерсодержащей искусственной почвы и эффективность ее использования в ландшафтном проектировании / О.В. Бабакова, С.Е. Артеменко, Л.А. Тарханова // Химические волокна. 2005. №5. С.58-63.
2. Бабакова О.В. Разработка технологии полимерсодержащей искусственной почвы и эффективность ее применения в ландшафтном проектировании / О.В. Бабакова, С.Е. Артеменко, Л.А. Тарханова // Композиты XXI века: материалы Междунар. конф. Саратов: СГТУ, 2005. С.146-154.
3. Бабакова О.В. Применение осадков сточных вод ООО «Саратоворгсинтез» для восстановления природного ландшафта / О.В. Бабакова,

05

2007-4
2434

- Л.А. Тарханова // Научно-технические химические технологии - 2004: тезисы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Волгоград: ВолгГТУ, 2004. С. 200-206.
4. Бабакова О.В. Переработка полимерсодержащих отходов ООО «Саратоворгсинтез» в композиционные материалы / О.В. Бабакова, Л.А. Тарханова, С.Е. Артеменко // Перспективные полимерные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: сб. науч. трудов. Саратов: СГТУ, 2004. С.355-360.
 5. Бабакова О.В. Утилизация осадков сточных вод производства полиакрилонитрильного волокна в качестве органоминеральной композиции для создания ландшафтных зон / О.В. Бабакова, Л.А. Тарханова, С.Е. Артеменко // Химические волокна. 2003. №5. С.53-56.
 6. О возможности использования осадков биологических очистных сооружений ООО «Саратоворгсинтез» в качестве удобрения / О.В. Бабакова, Л.А. Тарханова, М.В. Чернышов и др. // Экологические проблемы промышленных городов: сб. статей по материалам Междунар. конф. Саратов: СГТУ, 2003. С.227-231.
 7. Бабакова О.В. Разведочный анализ в системах биологической очистки сточных вод для выявления особенностей их функционирования / Р.Н. Каримов, О.В. Бабакова, Д.П. Усов // Вода и экология. 2001. № 2. С.20-24.
 8. Бабакова О.В. Моделирование процессов, происходящих в аэротенке при очистке сточных вод / Р.Н. Каримов, Д.П. Усов, О.В. Бабакова // Экологизация подготовки специалистов в вузах. Утилизация и переработка отходов: сб. науч. трудов. Саратов: СГТУ, 2001. С.54-57.
 9. Бабакова О.В. Построение управляющей модели в системе технологического процесса / Р.Н. Каримов, Д.П. Усов, О.В. Бабакова // Электротехнологические комплексы и силовая электроника. Анализ, синтез и управление: межвуз. науч. сб. Саратов: СГТУ, 2001. С.31-35.
 10. Бабакова О.В. Пути решения проблемы утилизации отходов на ООО «Саратоворгсинтез» / О.В. Бабакова // Экологизация подготовки специалистов в вузах. Утилизация и переработка отходов: сб. науч. трудов. Саратов: СГТУ, 2001. С.121-123.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 14.11.05

Формат 60×84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 407

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

273041-1