

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Патокин Дмитрий Александрович



УТИЛИЗАЦИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С
ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МЕЛИОРАНТОВ

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пашкевич М.А.

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕЖАЩИМИ ОТХОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	11
1.1 Нитроцеллюлозосодержащие отходы как источник повышенной техногенной опасности ...	13
1.1.1 Источники образования и объекты накопления нитроцеллюлозосодержащих отходов	14
1.1.2 Факторы формирования повышенного уровня техногенной опасности	17
1.2 Классификация существующих и перспективных способов утилизации нитроцеллюлозосодержащих отходов и оценка их применимости	20
1.2.1 Сжигание.....	20
1.2.2 Возврат отходов в технологическую цепочку производства.....	22
1.2.3 Изготовление энергетических и топливных композиций	24
1.2.4 Получение удобрений, мелиорантов и рекультивантов из нитроцеллюлозосодержащих отходов	27
1.3 Выводы по главе 1	29
ГЛАВА 2 ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ И НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА, ОБЪЕКТОВ ЕГО ВРЕМЕННОГО НАКОПЛЕНИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ.....	32
2.1 Современное состояние и экологические аспекты обезвреживания взрывоопасных веществ и отходов их производства	32
2.2 Механизм и характеристики процессов горения нитратов целлюлозы и энергонасыщенных материалов	33
2.3 Общая характеристика экологической опасности нитроцеллюлозосодержащего отхода и объекта его накопления	37
2.3.1 Описание объекта накопления и отбор проб нитроцеллюлозосодержащего отхода	37
2.3.2 Определение химической стойкости нитроцеллюлозосодержащего отхода	39
2.3.3 Определение химического и фазового состава нитроцеллюлозосодержащего отхода	42
2.4 Оценка негативного воздействия открытой площадки сжигания нитроцеллюлозосодержащих отходов на атмосферный воздух.....	49
2.4.1 Расчет количества продуктов горения при сжигании отхода на открытых площадках	49
2.4.2 Экспериментальное определение удельного выделения соединений металлов в золе-уноса при сжигании отхода на открытых площадках	50

2.4.3 Построение формирующихся атмохимических ореолов загрязнения при сжигании минимально установленных партий отхода на открытых площадках.....	52
2.5 Оценка экологической опасности зольного остатка от сжигания нитроцеллюлозосодержащего отхода	56
2.6 Выводы по главе 2.....	57
ГЛАВА 3 ПЕРЕРАБОТКА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО МЕЛИОРАНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДА ЖИВОТНОВОДСТВА.....	59
3.1 Общие принципы химической деструкции нитратов целлюлозы.....	59
3.1.1 Щелочной гидролиз нитратов целлюлозы.....	59
3.1.2 Кислотный гидролиз нитратов целлюлозы	63
3.2 Обоснование условий получения комплексных минеральных почвенных добавок.....	66
3.2.1 Расчет необходимых условий щелочного гидролиза отхода.....	66
3.2.2 Экспериментальное определение условий кислотной деструкции и щелочного гидролиза отхода	69
3.2.3 Получение комплексных минеральных добавок и оценка их агрохимических свойств	76
3.3 Получение комплексного органоминерального мелиоранта с использованием отходов животноводства – навоза бесподстилочного.....	91
3.3.1 Обоснование и выбор органической компоненты комплексного органоминерального мелиоранта.....	91
3.3.2 Расчет оптимальных соотношений органического углерода к минеральному азоту при формировании состава мелиоранта.....	93
3.3.3 Получение, химический состав и агрохимические показатели комплексных органоминеральных мелиорантов	98
3.4 Вегетационный опыт по оценке агрохимической эффективности разработанных комплексных органоминеральных мелиорантов	106
3.4.1 Обоснование и выбор растительных культур	106
3.4.2 Подготовка к эксперименту и расчет допустимых доз внесения мелиоранта	107
3.4.3 Оценка прироста биомассы наземной части растений.....	110
3.4.4 Оценка прироста корневой системы растений.....	114
3.4.5 Определение содержания питательных элементов в наземной части растений и расчет коэффициентов использования удобрения.....	116
3.4.6 Определение биоконцентрирования тяжёлых элементов в наземной части растений	119

3.5 Выводы по главе 3	120
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МЕЛИОРАНТОВ	122
4.1 Технологическая схема производства комплексного органоминерального мелиоранта	122
4.2 Эколого-экономическая оценка внедрения технологии утилизации	123
4.2.1 Расчет капитальных затрат на внедрение технологии утилизации НЦСО с получением минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов	123
4.2.2 Расчет эксплуатационных затрат на внедрение технологии утилизации НЦСО с получением минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов	125
4.2.3 Расчет себестоимости производства получаемых минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов	128
4.2.4 Расчет платы за негативное воздействие на атмосферный воздух при обезвреживании методом сжигания	129
4.2.5 Расчет платы за негативное воздействие при размещении золы после сжигания	130
4.2.6 Расчет размера вреда, причинённого атмосферному воздуху при сжигании НЦСО	132
4.2.7 Расчет предотвращённого экологического ущерба атмосферному воздуху при внедрении технологии утилизации НЦСО	133
4.2.8 Расчет экономического эффекта и инвестиционной привлекательности природоохранного мероприятия	134
4.3 Экономическая оценка возможности использования разрабатываемых мелиорантов на объектах минерально-сырьевого комплекса	136
4.4 Выводы по главе 4	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения (использования) результатов	166
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент	168
ПРИЛОЖЕНИЕ В Основные формирующиеся ореолы атмохимического загрязнения ...	169
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Формирующиеся ореолы атмохимического загрязнения, не превышающие 1,0 ПДКм.р.(ПДКс.с.)	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Технологическая схема утилизации НЦСО с получением комплексных органоминеральных мелиорантов и минеральных почвенных добавок	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современный уровень развития технологий и материалов различного назначения невозможен без развития химической промышленности, которая в свою очередь генерирует и аккумулирует значительное количество отходов, на 2023 год составляющее 406,5 млн тонн. Переработка отходов производства и потребления занимает важнейшую нишу в повестке Устойчивого развития и экологической доктрины РФ до 2030 года, а также в рамках перехода к экономике замкнутого цикла (далее – ЭЗЦ), способствующей сохранению материалов и ресурсов в хозяйственной деятельности человека как можно дольше. При этом отходы химической промышленности можно разделить на два вида материальных потоков: биологический (циркуляция биоразлагаемых материалов) и технологический (персистентные отходы производства).

Особое место среди подотраслей химической промышленности занимают производства нитратов целлюлозы (азотнокислые эфиры целлюлозы, нитроцеллюлоза, далее – НЦ). НЦ нашли широкое применение в различных сферах хозяйственной деятельности человека, что обусловлено её универсальными для многих отраслей свойствами. На основе этого полимера, главным образом, изготавливают лакокрасочную продукцию и энергонасыщенные материалы (далее – ЭМ), а также биологические индикаторы, селективные мембраны и оптические плёнки. Согласно открытым статистическим источникам мировой рынок НЦ на протяжении последних лет имеет тенденцию к стабильному росту (до 5,5% в год) за счет увеличения потребления НЦ-содержащей продукции и, по оценкам экспертов, к 2030 составит 1,39 млрд долларов США.

Именно в результате функционирования рассматриваемых производств образуются многотоннажные сточные воды различных фаз производства продукции, содержащих взвеси НЦ, что приводит к образованию специфических нитроцеллюлозосодержащих остатков, подразделяющихся на кондиционное сырьё, возвращаемое в техническую цепочку и осадки сточных вод (шламы) – нитроцеллюлозосодержащие отходы (далее – НЦСО), аккумулирующиеся в технологических водоёмах – шламонакопителях. Суммарная масса НЦСО на предприятиях отрасли в РФ составляет до 500 тысяч тонн.

Весь потенциал угрозы окружающей природной среде от отходов и объектов их накопления связан с основным компонентом шлама – нитратами целлюлозы. НЦ обладают высокой персистентностью в естественной среде, отличаются слабоизученными, но выраженными характеристиками: канцерогенностью, мутагенной и тератогенной активностью. Кроме того, высокие содержания НЦ в шламах, и их долговременная аккумуляция формирует риски возникновения опасных техногенных аварий различного уровня, связанных с взрыво- и пожароопасными свойствами подсушенных НЦ с содержанием азота более 12%. Также

использование метода сжигания на открытых площадках может формировать устойчивое загрязнение атмосферы оксидами азота и углерода, сажей, а также тяжёлыми металлами, входящими в состав НЦСО.

Вышеперечисленное усугубляется расположением крупнейших предприятий отрасли внутри густонаселённых селитебных агломераций, что обуславливает необходимость создания экологически безопасной технологии их утилизации, обеспечивающей минимальный уровень воздействия на компоненты окружающей среды и снижающей риск возникновения опасных техногенных аварий на стратегически важных предприятиях химической промышленности.

Таким образом, всё вышеизложенное определяет актуальность диссертационного исследования.

Степень разработанности темы исследования

Проблема утилизации нитроцеллюлозосодержащих отходов в комплексе с оказываемым техногенным воздействием в большей степени рассмотрена в работах отечественных учёных таких как Валишина З.Т., Яруллин Р.Н., Агзамов Р.З., Романова С.М., Мадякина А.М., Саратовских Е.А., Забокрицкий А.А., Савиных Д.Ю., Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Колмаков К.М. Среди зарубежных ученых рассматриваемому вопросу посвящены работы White G.F., Snape J.R., Bhanot P., Brodman B.W., Freedman D.L. Однако при всех достоинствах, способов утилизации, предлагаемых в исследованиях, авторами уделяется недостаточно внимания получению удобрений-мелиорантов с оценкой и доказательством их агрохимических показателей эффективности (в т.ч. вегетационных опытов и тестов на фитотоксичность). Исследователями также не приводится оценка содержания ТМ в отходе, а проблема загрязнения атмосферного воздуха при аварийном горении (или обезвреживании методом сжигания) характеризуется оценочными критериями без введения конкретных числовых значений удельного выделения загрязняющих веществ (далее – ЗВ).

Исследования токсичности стоков производств НЦ и ЭМ осуществляли White G.F., Brodman B.W., Devine M.P., E.N. Ribeiro, Da Silva F.T., Зиганьшина Е.Е. Тем не менее в работах не изучались токсикологические свойства осадков шламонакопителей.

Особенности химической деструкции НЦ и отходов её производства в различных средах описаны в работах Лурье Б.А., Валишиной З.Т., Косточко А.В., Мальчевского В.А. Колмакова К.М., Christodoulatos C., Alinat E., Li J. при этом, не рассматривалась возможность деструкции НЦСО водными растворами серной кислоты.

Использованию почвенных мелиорантов из нетрадиционного сырья посвящены отечественные исследования Водолеева А.С., Андреевой О.С., Митраковой Н.В., Петровой Т.А., Рудзиш Э. и зарубежные – Е. Осіера, М. Mrowiec. Тем не менее, возможность

использования НЦСО в качестве сырья для получения нетрадиционных мелиорантов авторами не указывается.

Таким образом, предшествующими исследованиями полностью не решена проблема экологически безопасной и экономически эффективной утилизации нитроцеллюлозосодержащих отходов.

Объект исследования

Нитроцеллюлозосодержащие отходы (шламы), образующиеся на стадии механической очистки стоков производств нитратов целлюлозы и энергонасыщенных материалов.

Предмет исследования

Процесс утилизации нитроцеллюлозосодержащих отходов с получением эффективных комплексных почвенных мелиорантов.

Цель работы – снижение негативного воздействия на окружающую среду от объектов накопления и утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод.

Идея работы – утилизация НЦСО должна производиться путем их предварительной химической обработки с последующим внесением органической составляющей для получения комплексных органоминеральных мелиорантов, способных формировать устойчивый почвенно-растительный покров.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных задач:

1. Анализ и оценка существующих и перспективных технологий утилизации и обезвреживания НЦСО, принятых в отечественной и зарубежной практике.
2. Оценка техногенной опасности, обусловленной химическим составом и свойствами отхода, а также негативного воздействия на атмосферный воздух, формирующегося при сжигании НЦСО на открытых площадках.
3. Разработка рецептуры органоминеральных мелиорантов в системе «обработанный НЦСО-источник органики», включающую оценку агрохимических показателей НЦСО, обоснование и выбор химических реагентов-деструкторов и органической составляющей мелиорантов.
4. Оценка эффективности и экологической безопасности мелиорантов при внесении допустимых расчетных доз для растительных культур, включающую вегетационный опыт.
5. Разработка и экономическое обоснование технологии утилизации НЦСО с получением комплексных органоминеральных мелиорантов.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены удельные показатели выделения загрязняющих веществ – соединений металлов золы-уноса, образующихся при обезвреживании НЦСО методом сжигания.

2. Определены эффективные диапазоны параметров процесса утилизации НЦСО (температура, дозировка и концентрация реагентов) с учетом деструкции основного компонента отхода, а также снижения в них концентрации тяжёлых металлов для последующего применения в качестве удобрений-мелиорантов.

Соответствие паспорту специальности:

Содержание диссертации **соответствует паспорту научной специальности 1.6.21** Геоэкология по пунктам 9, 17 и 24.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Выполнена комплексная оценка техногенной опасности НЦСО, объектов их накопления и обезвреживания методом сжигания.

2. Выявлена возможность использования утилизированных НЦСО химическим методом в качестве минеральной основы для формирования комплексного минерального мелиоранта.

3. Разработан методологический подход к количественному определению содержания соединений-металлов в составе отходящих газов, образующихся при горении НЦСО.

4. Разработано комплексное техническое решение, позволяющее достичь: снижения уровня техногенной опасности от объектов временного размещения и сжигания отхода; исключения загрязнения атмосферного воздуха продуктами горения НЦСО; получения готового товарного продукта в виде комплексного органоминерального мелиоранта.

5. Результаты диссертационной работы приняты к использованию ФКП «Пермский пороховой завод» при разработке комплекса мероприятий по утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков шламонакопителей (акт о внедрении (использовании) результатов от 10.05.2025 г.) (Приложение А).

6. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2813073 «Способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы» от 06.02.2024 г. (Приложение Б).

Методология и методы исследования. При проведении исследования применялись: системный анализ проблемы обращения с НЦСО и факторами их негативного воздействия на компоненты окружающей среды; аналитические и экспериментальные исследования в лабораторных условиях с использованием приборной базы Научного центра «Экосистема» и Научно-образовательного центра коллективного пользования высокотехнологическим оборудованием Санкт-Петербургского горного университета; статистическая обработка данных и результатов с использованием методов математического и компьютерного моделирования.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Сжигание нитроцеллюлозосодержащих отходов – осадков сточных вод предприятий химической промышленности на открытых площадках приводит к формированию атмосферных ореолов загрязнения ($3,2 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. Pb}} \leq 100,0$; $2,6 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{C(сажа)}} \leq 248,8$; $1,5 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. As}} \leq 10,0$; $3,3 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 25,0$) в радиусе до 5 километров от площадки сжигания.

2. Утилизацию нитроцеллюлозосодержащих отходов с получением комплексных минеральных добавок следует проводить щелочными либо кислотными реагентами с соотношением жидкой и твёрдой фаз (Ж:Т) равным не менее 5:1 при температурах $(30 \div 60)^\circ\text{C}$ не менее 60 минут с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной кислотой 72,5% масс. или гранулированным гидроксидом калия.

3. Формирование комплексного органоминерального мелиоранта на основе минеральных почвенных добавок, полученных из нитроцеллюлозосодержащих отходов, для рекультивации нарушенных земель следует производить путём их смешения с отходами животноводства (навозом) при массовом соотношении 1 : 1.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена комплексом теоретических и экспериментальных исследований с применением современного высокотехнологического оборудования, а также использованием классических и современных методов (методик) анализа и обработки данных; подтверждается их воспроизводимостью и отсутствием противоречий с известными и ранее опубликованными исследованиями.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международный научный симпозиум «Неделя горняка-2023», (г. Москва, 2023 г.); IV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «На пути к экономике замкнутого цикла. Совершенствование системы обращения с отходами» (г. Екатеринбург 2023 г.); Международный форум-конкурс «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.); Международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (2023 год, г. Алушта); Всероссийская научная конференция молодых учёных «Экологическая безопасность в условиях антропогенной трансформации природной среды» (г. Пермь, 2024 г.).

Реализация результатов работы. Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRW-2023-0002).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе отечественной и зарубежной научной и технической литературы по теме исследования; разработке методологии экспериментальной части исследования; определение

химического состава НЦСО; теоретическом расчете и экспериментальном определении продуктов горения отхода; оценке негативного воздействия на окружающую среду при сжигании НЦСО на открытых площадках; обосновании и выборе химических реагентов-деструкторов НЦСО для получения комплексных минеральных почвенных добавок; обосновании органической части формируемых мелиорантов; постановке вегетационного опыта с определением эффективности и безопасности; разработке технического решения по утилизации НЦСО; оценке эколого-экономической эффективности предлагаемой технологии.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 7 печатных работах (пункты списка литературы № 130-136), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент (пункт списка литературы № 127, Приложение Б).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 232 наименования. Диссертация изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 56 таблиц и 5 приложений.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю д.т.н., профессору Пашкевич М.А. за научное руководство при выполнении работы. За конструктивную критику и ценные рекомендации к.т.н., доценту кафедры геоэкологии Данилову А.С., за помощь в реализации экспериментальной части к.т.н., старшему научному сотруднику Сверчкову И.П. и всему коллективу НЦ «Экосистема» и кафедры геоэкологии Санкт-Петербургского горного университета; за помощь в полевых исследованиях Попову М.В., а также коллективу отдела экологии ФКП «Пермский пороховой завод».

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕЖАЩИМИ ОТХОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Продолжающаяся с середины XX века научно-техническая революция и переход к постиндустриальному обществу способствует развитию наукоёмких отраслей экономики, где, безусловно, одна из главных ролей отводится химической промышленности, как отрасли, задачей которой становится синтез новых или модификация полученных ранее химических веществ и материалов. Вместе с тем, именно химическая промышленность в силу особенностей технологических процессов остаётся одним из крупнейших источников образования промышленных отходов, которые в свою очередь обладают токсичными, канцерогенными, взрыво- и пожароопасными свойствами, что может усиливать техногенное воздействие на все компоненты окружающей среды, а также на человека.

Согласно Государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году» (далее – Государственный доклад), в период с 2014 по 2023 год происходило ежегодное увеличение общей массы образующихся отходов производства и потребления с 5168,0 млн тонн (2014 г.) до 9278,8 млн тонн (2023 г.), что в процентном соотношении составило 79,5%, исключением при этом стал пандемийный 2020 год, что связано с общим спадом промышленного производства. При этом для обрабатывающих производств, к которым относится химическая промышленность, рост общей массы образования отходов составил от 243,7 млн тонн (2018 г.) до 406,5 млн тонн (2023 г.), т.е. 162,8 млн тонн или 66,8% [59]. Производство химических веществ и продуктов вместе с тем генерирует до 1,5% или 138,5 млн тонн от общей массы отходов [118].

Доля утилизированных и обезвреженных отходов для обрабатывающих производств на основании данных Государственного доклада в период с 2018 по 2023 года при этом изменилась незначительно с 52,8% до 54,8% от общей массы образующихся на указанных производствах [59], что может говорить о замедленных темпах внедрения технологий утилизации и обезвреживания отходов по данному виду хозяйственной деятельности.

При этом переработка отходов производства и потребления занимает важнейшую нишу в рамках реализации Целей устойчивого развития и «Основы государственной политики в области экологического развития России на период до 2030 года». Кроме того, в 2022 году Российская Федерация начала переход к экономике замкнутого цикла, способствующей сохранению материалов и ресурсов в хозяйственной деятельности человека как можно дольше, моделируя технологические процессы аналогично природным, где происходит постоянная циркуляция вещества и энергии (рисунок 1.1) внутри двух циклов (потоков): биологического

(биodeградируемые материалы) и технологического (персистентные в естественной среде материалы) [132, 187].

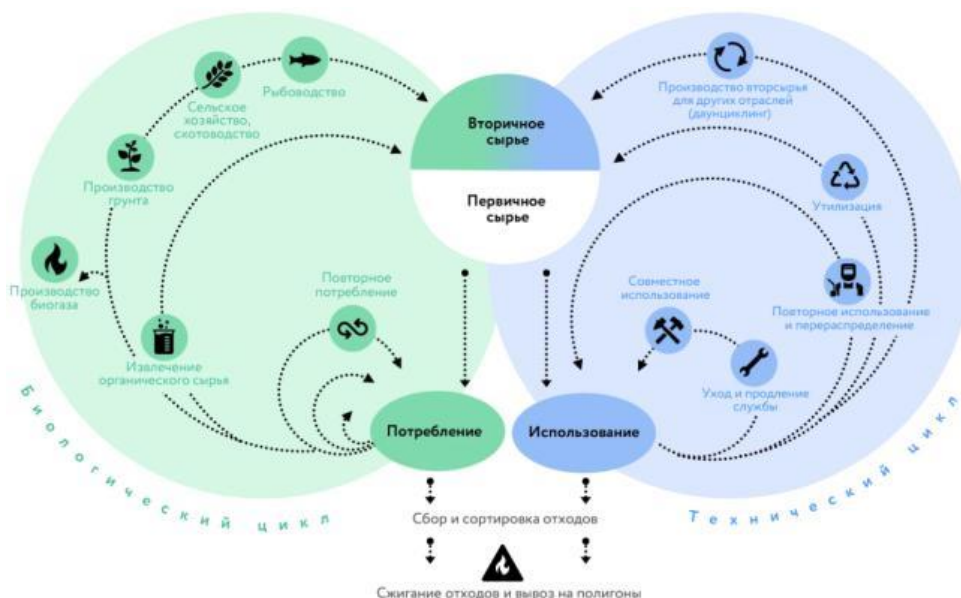


Рисунок 1.1 – Общая схема функционирования ЭЗЦ [195]

Главной целью федерального проекта ЭЗЦ становится увеличение доли использования вторичного сырья при производстве различных видов товарной продукции к 2030 году: внутри биологического цикла – с 1% до 15%; внутри технологического цикла – с 5 до 35 %, а также снижение объёмов сжигания и захоронения с 94% до 59% [187, 195].

Отдельно можно отметить то, что различные отходы химической промышленности безоговорочно могут быть отнесены к обоим циклам в силу особенностей производственных процессов и возвращены в народнохозяйственную деятельность в виде вторичного ресурса, что в свою очередь укладывается в концепцию рационального природопользования.

Кроме того, в соответствии с целями и задачами «Основ государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу» защита населения от различных опасных химических факторов становится приоритетной задачей национального и стратегического уровней [115].

Особое место среди подотраслей химической промышленности занимают предприятия специальной технической химии, использующие в своих производственных циклах полимеры на основе растительного сырья – азотнокислые эфиры целлюлозы (нитраты целлюлозы, нитроцеллюлоза, коллоксилин).

Нитроцеллюлоза – первое химически синтезированное производное целлюлозы на протяжении последних двух веков остаётся одним из важнейших полимеров, используемых в различных гражданских и оборонных отраслях мирового хозяйства в силу своих уникальных свойств, продолжая постоянно расширять номенклатуру товаров и области своего

промышленного применения [218, 221, 222]. На основе НЦ традиционно изготавливают широкий спектр лакокрасочной продукции (краски, лаки, эмали, материалы для дорожной разметки) и энергонасыщенные композиционные материалы (энергонасыщенные материалы) [65, 96, 214], а также оптические плёнки, целлулоид, селективные мембраны, биоиндикаторы и бумагу для иммунохроматографического анализа [30, 96, 207].

По экономическим оценкам открытых источников статистических данных общемировые объёмы производства НЦ только гражданского назначения (без учета оборонной промышленности) в 2015 году составляли около 80 тысяч тонн в год [31]. Мировой рынок НЦ в 2021 году оценивался в 0,86 млрд долларов США и по прогнозам достигнет 1,39 млрд долларов США к 2030 году [222], т.е. увеличится в более чем 1,6 раз. Такие тенденции к росту формируются повышенным спросом на НЦ и продукцию на её основе в развитых и развивающихся странах, главным образом, стран Северной Америки (США, Канада) и Азиатско-Тихоокеанского региона (Россия, Индия, Китай и др.) и связанными с геополитическими процессами в этих регионах [96].

Именно с рассматриваемыми производствами связано образование значительного количества сточных вод, содержащих взвесь НЦ, обусловленное водоёмкостью производств [65, 159] и уносом описываемого целевого компонента в объёмах, составляющих до $(0,2-1,0)$ кг/м³, с последующим накоплением в технологических водоёмах [82, 210, 228], что, несомненно, с продолжающимся в настоящее время ростом потребления НЦ различными отраслями хозяйственной деятельности и общемировым приоритетом модели экономики замкнутого цикла ставит актуальной задачей создания промышленных технологий возвращения отходов производств нитратов целлюлоз в технологические циклы.

1.1 Нитроцеллюлозосодержащие отходы как источник повышенной техногенной опасности

В настоящее время отечественными и зарубежными исследователями в рамках научных работ и сложившейся производственной практики нитроцеллюлозосодержащие отходы химической промышленности рассматриваются и классифицируются, как осадки сточных вод производств НЦ и ЭМ. С точки зрения российской нормативно-правовой системы, не заявляются как отходы и не включаются в Федеральный классификационный каталог отходов (далее – ФККО [156]), а определяются технологическими остатками производств, что не исключает широкого использования термина «отходы производств нитратов целлюлозы» [71, 82, 159, 200, 210]. На основании чего, в данной работе для конкретизации предлагается ввести следующую обобщённую трактовку рассматриваемого понятия:

Нитроцеллюлозосодержащие отходы (НЦ-содержащие отходы, НЦСО, НЦ-содержащие шламы) – отходы, образующиеся в процессе производства нитратов целлюлозы и (или)

продукции на её основе и накапливающиеся в технологических водоёмах механического этапа очистки сточных вод.

1.1.1 Источники образования и объекты накопления нитроцеллюлозосодержащих отходов

Нитроцеллюлоза – азотнокислый сложный эфир целлюлозы с химической формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$, где x – степень замещения гидроксильных групп исходной целлюлозы на нитрогруппы, а n – степень полимеризации, обладающий взрыво- и пожароопасными свойствами [29, 218].

Основной способ промышленного получения НЦ заключается в этерификации (нитровании) растительной целлюлозы нитрующей кислотной смесью (далее – КС), представляющей собой растворы азотной и серной кислот, олеума (рисунок 1.2 [31]). Главным компонентом КС является азотная кислота, серная кислота и олеум играют роль водоотнимающих агентов.

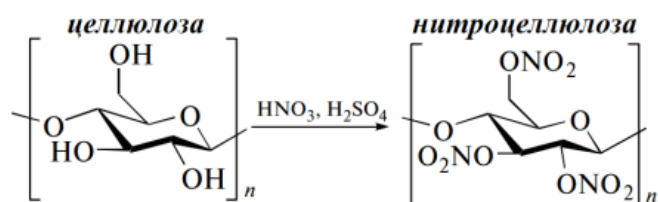


Рисунок 1.2 – Общая схема реакции получения НЦ [31]

В качестве исходного сырья в настоящее время чаще всего используется хлопковая целлюлоза различных марок, постепенно уступающая место альтернативным источникам сырья [86, 96, 178, 186], которая подвергается стадиям рыхления и сушки и направляется на этерификацию. После нескольких фаз нитрования НЦ отделяется от смеси кислот и отправляется на стабилизацию азотной кислотой а далее на измельчение и стабилизацию растворами щелочи. Водная суспензия целевого нитрата целлюлозы поступает на производство различных видов НЦ-содержащей продукции (в том числе энергонасыщенных полимеров), отжимные воды со всех предыдущих стадий технологического процесса после локальной очистки в цехах отправляются в коллектор сточных вод [29, 68, 186]. Общая технологическая схема производства НЦ представлена на рисунке 1.3.

Основные типы промышленных нитроцеллюлоз классифицированы по содержанию в них азота, выраженного в массовых долях (%), и подразделяются на: коллоксилины – (10,7÷12,2)% масс.; пироксилин №1 – (12,2÷12,4)% масс. и пироксилин №2 – (13,0÷13,5)% масс. [29].

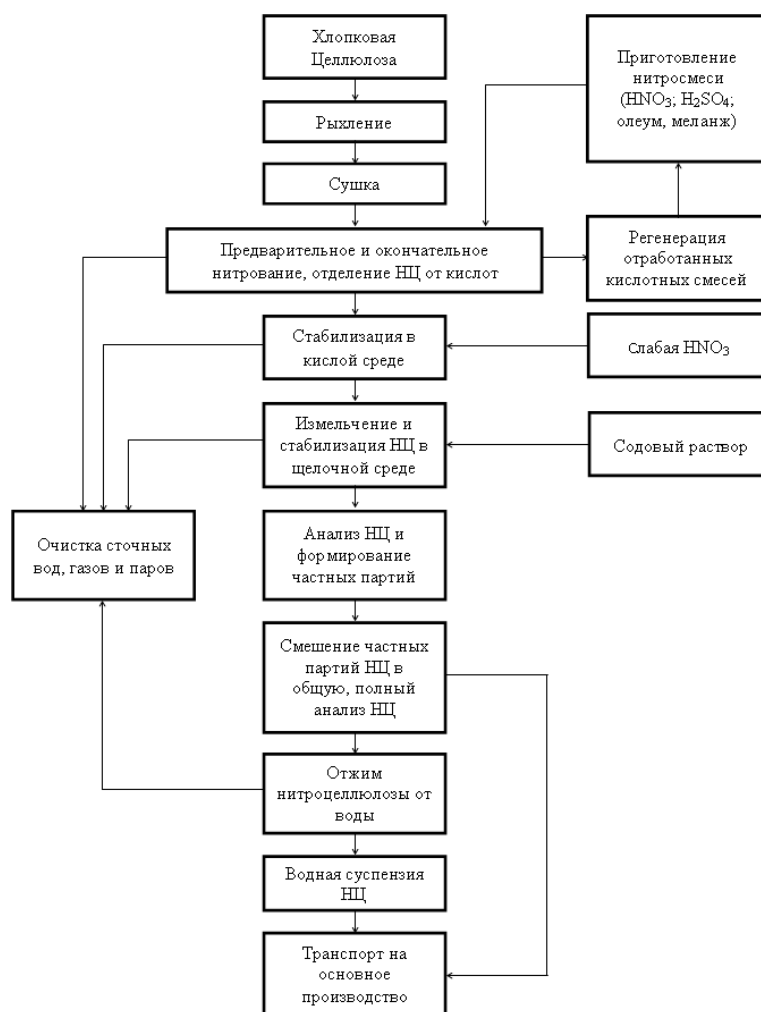


Рисунок 1.3 – Общая схема производства НЦ и НЦ-содержащей продукции [186]

Отдельно стоит отметить, что для обеспечения взрыво- и пожаробезопасности транспортировка, смешение полупродуктов и получение готовой продукции на различных стадиях осуществляется в водной среде, а важной технологической операцией становится отжим и промывка НЦ и продуктов на её основе, что определяет значительную водоёмкость производств [29, 68, 186].

Как было описано ранее локальная очистка сточных вод от волокон НЦ и её продуктов осуществляется непосредственно в цехах, до поступления в общий коллектор сточных вод. Среди методов очистки производственных стоков на локальных очистных сооружениях (далее – ЛОС) от НЦ наибольшее распространение в первую очередь получили механические методы: очистка в гидроциклонах, центрифугирование и фильтрация, горизонтальные и вертикальные ловушки, лабиринты. Ко второй группе наиболее распространённых на ЛОС методов очистки сточных вод относят физико-химические: флотацию и коагуляцию. Так называемый «ловушечный коллоксилин» удаляется из аппаратов очистки и возвращается в технологический цикл [20, 29, 68, 71, 90].

Для очистки производственных стоков от НЦ-содержащей продукции (энергонасыщенных материалов), где в ходе процесса приготовления изделий НЦ смешивается с различными технологическими добавками (растворители, пластификаторы, горючие-связующие и др. [29, 65, 186]), в основном используются химические методы, заключающиеся в использовании щелочных реагентов (щелочной гидролиз) для разрушения органических соединений [90, 93].

Сточные воды различных фаз производства НЦ-содержащей продукции, содержащие взвесь НЦ, полупродуктов и продуктов на её основе после обезвреживания и удаления взвесей НЦ поступают на сооружения механической очистки сточных вод прудки-отстойники (шламонакопители) [20, 68, 71, 90, 210], где происходит окончательное отстаивание частиц НЦ, не уловленных на ЛОС (рисунок 1.4). Дальнейшее движение сточных вод при необходимости предполагает биологический этап очистки от биоразлагаемых органических соединений и их минерализацию в прудках и канавках непосредственно на предприятиях или биологических очистных сооружениях (далее – БОС) населённых пунктов [68, 71, 200].



Рисунок 1.4 – Принципиальная схема очистки сточных вод предприятий по производству НЦ-содержащей продукции и образования НЦСО [90]

Таким образом, аккумуляция НЦСО осуществляется в виде донных отложений (осадков) шламонакопителей на территории промышленного предприятия и предполагает дальнейшую утилизацию. А их образование связано с недостаточной эффективностью улова частиц НЦ и НЦ-содержащей продукции размерами (20÷50) мкм, замедленным внедрением современных комплексных технологий очистки сточных вод [20, 68, 71, 218], а также промышленными

потерями продукции, составляющими до 13% при производстве одной тонны НЦ и продукции на её основе [71]. Отдельно стоит учесть накопленные НЦСО на протяжении долгого периода функционирования ряда предприятий отрасли и отсутствия общепромышленного подхода к их утилизации [31, 71, 82, 93, 210, 212, 228].

Шламонакопители производств НЦ и НЦ-содержащей продукции, по немногочисленным литературным данным, представляют собой гидротехнические сооружения, чаще всего котлованного и котловинного типов, располагающиеся в специально выработанных углублениях (котлованах) или естественных углублениях рельефа местности (впадины, логи, овраги, балки и т.д.) при необходимости с обваловкой [10, 94, 120]. Площади, занимаемые шламонакопителями в общей сложности составляют десятки гектар, при размерах одного гидротехнического сооружения в среднем порядка (2,0÷4,0) га. Так, на бывшем «Режевском химзаводе» они занимали 4,8 га [166], на «Алексинском химическом комбинате» – 18,9 га [120], на «Красноярском химическом комбинате «Енисей» – 1,25 га [11]. Очистка шламонакопителей при необходимости осуществляется механизированными способами (насосы и илососы, земснаряды т.д.).

1.1.2 Факторы формирования повышенного уровня техногенной опасности

Основным фактором, формирующим повышенный потенциал техногенной опасности НЦСО для окружающей среды и человека является их отнесение к опасным отходам или взрывчатым веществам (код отхода Н1, Класс ООН – 1) [53, 71] за счет нахождения в НЦСО значительного количества высокоазотистых НЦ с массовой долей азота более (10÷12) % [189, 210, 218, 228], а в работах [4, 32] при содержании азота более (10÷11)% авторы относят их к условновзрывоопасным. Оценка горючести НЦСО, рассмотренная в работе [20], при этом относит отход к группе горючих при влажности менее 20% масс. и содержании НЦ более 20% масс., а к группе трудногорючих при влажности более 20% масс. и содержании НЦ менее 20% масс. соответственно, в работах [193, 197] исследователи относят подсушенный НЦСО к классу 1 по степени огне- и взрывоопасности. Однако, по полученным данным от одного из предприятий отрасли для НЦСО выявлено отсутствие воспламеняемости и детонации при влажности 60%, при влажности до 50% шлам имеет способность гореть, но без самовоспламенения, а при влажности более 40% выявлено отсутствие перехода горения в детонацию.

НЦСО (рисунок 1.5 [211]) представляют собой смесь мелкодисперсных органических частиц, включающих НЦ и энергонасыщенные материалы (в т.ч. продуктов и полупродуктов), а также растительных остатков, с минеральной компонентой. Влажность НЦСО может составлять от 40% до 85%, а водородный показатель (далее – pH) вытяжки – от 2,7 до 6,4 [14, 20, 31, 211, 212, 232]. НЦ и ЭМ также содержат технологические добавки (пластификаторы и

стабилизаторы химической стойкости), среди которых в особенности можно отметить нитроглицерин, этилацетат, дифениламин, дибутилфталат, централиты [90, 166], которые исследователи рассматривают в совокупности с общей массой НЦ и ЭМ. Содержание непосредственно НЦ, установленное в различных исследованиях, варьируется в широком диапазоне от (2,5-5,9)% масс. до (75,0-89,0)% масс. [14, 15, 20, 166, 210, 211] на абсолютно сухое состояние, что, очевидно, связано с особенностями рецептур готовой продукции и техническим состоянием ЛОС предприятий.

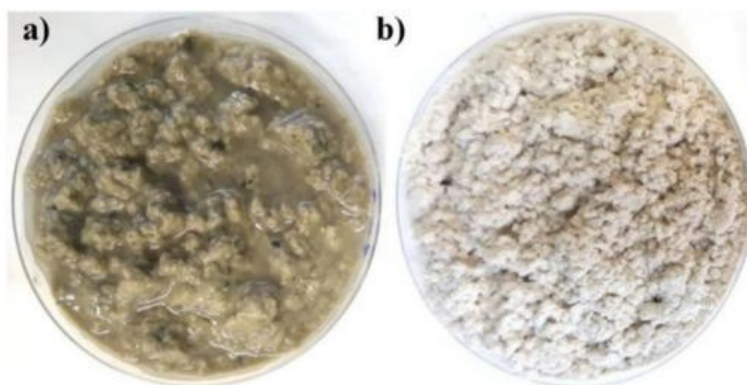


Рисунок 1.5 – Образцы НЦСО отобранные исследованные в работе [211], где

а) – НЦСО естественной влажности ; б) – НЦСО в воздушно-сухом состоянии

Доля органического вещества (в т.ч. растительных остатков) без учета содержания НЦ и ЭМ, установленная отдельными группами исследователей, находится в пределах от (7,2÷9,2)% масс. до (15,3÷16,8)% масс. [210, 211, 212].

Минеральная компонента представлена в количестве (7,0÷60,0)% масс. [20, 212], стоит отметить, что минеральная часть отхода изучена слабо. По результатам исследования [20] отличается следующим фазовым составом: карбонат кальция (до 50%), оксид алюминия (до 4%), оксид железа (до 3,5%), общая сера до 2%, авторы статьи [193] также указывают на нахождение в составе НЦСО карбоната магния, оксида кремния и глинистых минералов. При этом химический состав НЦСО (не считая количества азота в самих НЦ) анализировался лишь в нескольких работах, где определялось лишь содержание углерода и нитрат-ионов [204, 210, 211, 216] без определения других возможных поллютантов в составе отхода, к которым можно отнести технологические добавки готовой продукции в виде органических и неорганических соединений свинца, мышьяка, меди, олова, никеля, железа, кобальта и других металлов (таблица 1.1) [65, 68, 186].

Таблица 1.1 – Технологические добавки НЦ-содержащей продукции [65, 186]

Назначение добавки	Основные компоненты
Стабилизаторы горения	MgO, Al ₂ O ₃ , CaCO ₃ , TiO ₂ и др.

Продолжение таблицы 1.1

Катализаторы горения	Сажа, неорганические и органические соединения Pb, Cu, Sn, Ni, Fe и др.
Энергетические	Порошки Al и его сплавов с Mg, гексоген, октоген и др.
Пламегасящие	KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , K ₃ [Co(NO ₂)] ₆
Снижающие эрозию	Тальк, TiO ₂ , органические нитросоединения и др.
Энергетические и пламегасящие	Al, Al ₃ Mg ₄ , KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , CsNO ₃ , K ₃ [Co(NO ₂)] ₆ , Cs ₃ [Co(NO ₂)] ₆
Ингибиторы горения	Сополимер формальдегида с диоксоланом, γ-полиоксиметилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, железоаммонийфосфат и др.

Нитраты целлюлозы, как группа химических соединений, отличаются высокой персистентностью в естественной среде, что приводит к их аккумуляции в почвах и донных отложениях. Другими слабоизученными, но выраженными характеристиками определены канцерогенность, а также мутагенная и тератогенная активность, отдалённые последствия которых на данный момент изучены недостаточно [201, 208, 231]. При этом ряд зарубежных исследователей отмечает острую токсичность для некоторых видов гидробионтов от последствий сбросов сточных вод производства НЦ (*Daphnia similis*, *Danio rerio*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas putida*) [204, 226]. Тестирование на биотоксичность для видов *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna* также показало острую токсичность сточных вод (диапазон смертности 90÷100%), содержащих НЦ, а также снижение активности сперматозоидов быка, но без проявления цитотоксичности [232].

Важным фактором можно считать и количество НЦСО на предприятиях. К настоящему времени по оценкам отечественных исследователей на территориях действующих и выбывших из эксплуатации предприятий массы накопленных в шламонакопителях НЦСО составляют от десятков до сотен тысяч тонн [93, 168], число которых суммарно может достигать полумиллиона. По открытым данным только на 2015 год для выбывших из эксплуатации производственных объектов (закрытых предприятий) и шламонакопителей действующих производств (в том числе выведенных из эксплуатации) за время проведения исследований, а также опытных и промышленных работ в рамках реализации природоохранных мероприятий (в том числе рекультивации) массы НЦСО варьировались в широком диапазоне: 49 тысяч тонн на «Режевском химзаводе» [166], 459 тонн на «Бийском олеумном заводе» [94]; от 40 тысяч тонн до 200 тысяч тонн на «Алексинском химическом комбинате» [120, 94, 197]; более 5 тысяч тонн на «Красноярском химическом комбинате «Енисей» [197]; около 50 тысяч тонн на

«Тамбовском пороховом заводе» и 3,3 тысяч тонн на «Пермском пороховом заводе» [197]. Закономерно предположить, что с учетом кратного увеличения производственных мощностей функционирующих предприятий к 2025 году массы накопленных НЦСО продолжают увеличиваться, кроме того, в опубликованных исследованиях рассмотрены не все производства отрасли, а лишь их часть.

1.2 Классификация существующих и перспективных способов утилизации нитроцеллюлозосодержащих отходов и оценка их применимости

Предлагаемая в разделе классификация построена на понятии утилизация, согласно определению Федерального закона от 24.06.1998 N 89-ФЗ (ред. от 26.12.2024) «Об отходах производства и потребления», т.е. использования отходов для получения товарной продукции, в том числе, энергии, а способы «сжигания» рассмотрены в контексте альтернативы утилизации.

1.2.1 Сжигание

Наибольшее распространение среди способов обезвреживания НЦ традиционно получили способ сжигания на открытых площадках (полях сжигания), а также способ их подрыва после извлечения и подсушивания небольших партий отхода. К недостаткам таких способов относят загрязнение атмосферного воздуха, малую производительность, необходимость подсушивания и риски неуправляемого горения, что увеличивает опасность процесса и вероятность нештатных ситуаций, кроме того, важным становится ограниченность размера партий [68, 82, 93, 119, 197]. Отдельно отмечено, что законодательно такой способ обезвреживания отхода запрещён [93, 193], однако в виду необходимого наращивания объёмов производства, ценой платы штрафов за негативное воздействие в виде административного правонарушения, технологические остатки и небольшие партии НЦСО продолжают сжигаться на открытых площадках.

В отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют данные о полях сжигания и «технологическом процессе» за исключением информации в источниках [68, 107]. В настоящее время площадки сжигания представляют собой территории с твёрдым покрытием из железобетонных плит, обвалованные для исключения разлёта горящих материалов. Они оборудованы защитными кабинами для операторов процесса и пожарными гидрантами, а сам отход укладывается в костры или дорожки небольшого размера. Проведение работ по уничтожению отходов проводится с учетом погодных факторов и установленных небольших размеров партий отходов, согласно технологическим регламентам производственных объектов [68, 107], образующаяся зола, которая относится к III классу опасности (далее – к.о.) или IV к.о. (согласно ФККО [156]) передаётся на захоронение.

На ряде предприятий были разработаны различные установки по сжиганию технологических остатков основных производств. Одна из схем (рисунок 1.6) предполагает

сжигание остатков массой не более 50 кг в камере сжигания, и очистку газовых выбросов с использованием ротоклонов и абсорберов различных конструкций. Улов отходящих газов осуществляется растворами-поглотителями (техническая вода и водные растворы щелочей). Основным недостатком при этом была выделена низкая эффективность очистки при залповых выбросах [68]. Кроме того, не исключается образование осадков внутри ротоклона.

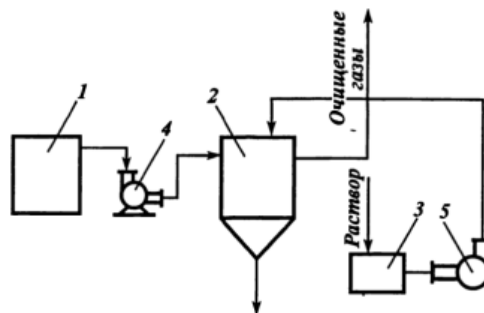


Рисунок 1.6 – Технологическая схема сжигания отходов НЦ-содержащей продукции с очисткой продуктов сгорания в ротоклоне [68], где

- 1 – камера сжигания, 2 – ротоклон, 3 – ёмкость с поглотительным раствором,
4 – вентилятор, 5 – центробежный насос

Другой, разработанной на одном из предприятий отрасли, технологией стала автономная установка обезвреживания НЦ-содержащих остатков производства с технологической схемой, представленной на рисунке 1.7. Расфасованные в мешки массой до 25 кг, подаются в камеру сжигания, где при начальной температуре $(300 \div 400)^\circ\text{C}$, происходит воспламенение остатков и их сгорание. Далее отходящие газы последовательно очищаются вначале от твёрдых частиц в дымососе-пылеуловителе, а затем от газообразных – на эжекционном скруббере с нейтрализующим раствором (гидроксид натрия, гидрокарбонат натрия, известь), образующие твёрдые осадки и зола отправляются на захоронение. Эффективность очистки по хлористому водороду, оксиду алюминия и оксиду углерода составляли 98%, 90% и 75% соответственно [68].

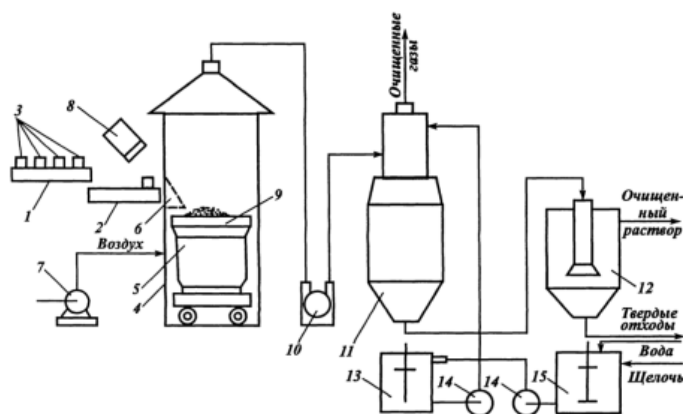


Рисунок 1.7 – Технологическая схема установки сжигания НЦ-содержащих отходов [68], где

- 1 – конвейер, 2 – конвейер загрузочный, 3 – мешки с отходами, 4 – камера сжигания отходов, 5 – нагревательная площадка, 6 – питатель с заслонкой, 7 – воздуходувка, 8 – телевизионная камера, 9 – решетка нагревательной плиты, 10 – дымосос-пылеуловитель, 11 – эжекционный скруббер, 12 – фильтр-отстойник, 13 – расходная емкость, 14 – насосы, 15 – смеситель

Несмотря на простоту сжигания отходов в специальных установках, описанные технологии не были масштабированы на все предприятия отрасли и не используются даже для технологических остатков НЦ-содержащей продукции [197]. При этом в настоящее время исследователями в обзоре [193] термическое обезвреживание на специальных установках, аналогичных [194], рассматривается, как наиболее предпочтительный вариант утилизации НЦСО за счет широкого использования термических методов при утилизации различных отходов производства и потребления, эффективности способов очистки отходящих газов и методов контроля содержания загрязняющих веществ. Отдельно авторы среди достоинств способа выделяют возможность использования золы от сжигания в качестве удобрения [193], что достаточно спорно ввиду возможности нахождения в составе золы элементов первого и второго классов опасности для окружающей среды [65, 186]. Кроме того, самими исследователями приводятся ограничения использования метода для НЦСО, связанными с высокой влажностью отхода и расходом топлива, а также сезонностью проведения работ (только теплый период года) [194]. Однако необходимость введения дополнительного топлива может быть исключена предварительным щелочным гидролизом растворами гидроксида натрия с получением водных растворов продуктов гидролиза НЦ, способных поддерживать автотермический режим горения при содержании воды не более 30% масс., образующийся зольный остаток (в виде карбоната натрия) предлагается возвращать на стадию гидролиза [93]. Тем не менее, такой способ закономерно увеличивает эксплуатационные затраты, связанные с аппаратным оформлением технологии: гидролиза осадка, его сжигания и последующей после очистке отходящих газов. Кроме того, сжигание противоречит концепции ЭЗЦ.

1.2.2 Возврат отходов в технологическую цепочку производства

С точки зрения современных технологических решений на предприятиях реализуются различные методы механической очистки стоков, содержащих НЦ, отличающиеся разной степенью эффективности [68, 90, 159], в том числе с внесением флокулянтов и коагулянтов [1, 95]. При этом возврат НЦСО в основную технологическую цепочку предприятия при производстве НЦ или получение попутных товарных продуктов, безусловно, должны рассматриваться, как основные способы.

Известна схема предварительной глубокой локальной очистки производственных сточных вод (эффективностью до 83%) и улов гидроциклонными аппаратами НЦ,

обеспечивающая возврат ценного продукта в технологическую цепочку и снижающая потери целевого компонента. Сама схема представляет собой двухэтапную очистку стоков с помощью напорных гидроциклонов. Процессы проходят по технологическим линиям производства коллоксилинов. Первый этап (предварительная очистка) осуществляется в одну ступень с рекуперацией НЦ назад в ту же технологическую стадию гидротранспортом с концентрацией взвешенных веществ НЦ до $10-50 \text{ кг/м}^3$. Второй этап (доочистка) представляет собой возврат выделенного продукта на первой ступени этапа в соответствующую образованию отхода технологическую стадию (с концентрацией до $3-6 \text{ кг/м}^3$). Извлеченную водную взвесь со второй ступени смешивают с подлежащими повторной доочистке стоками. После чего вода используется в оборотном цикле предприятия [125], а избыточные очищенные воды могут сбрасываться в водные объекты после дополнительной биологической очистки [159]. Первая очередь биологической очистки представляет собой первичные отстойники и аэротенки с последующей подачей очищенных стоков на кварцевые фильтры. Образующийся в прямках вторичных отстойников ил перекачивается эрлифтным транспортёром в регенератор, где происходит восстановление окислительной способности микроорганизмов ила. Очищенные сточные воды далее обеззараживаются гипохлоритом натрия в контактных аппаратах и, либо подаются в качестве оборотной воды на производство для получения высококачественных нитратов целлюлозы, либо сбрасывается в водоемы, как избыточные [125, 159].

С учетом особенностей химической деструкции НЦ в исследовании [92] авторами рассматривается возможность получения товарной щавелевой кислоты при обработке нитратов целлюлозы растворами отработанной кислотной смеси (далее – ОКС) фазы нитрования целлюлозы и конденсатом туманоуловителей нитрозных газов производства НЦ с добавлением 95%-ной серной кислоты и пятиокиси ванадия. Молярное соотношение азотной кислоты и НЦ варьирует от 8 до 12. В ходе реализации рассматриваемого метода авторами указывается возможность выхода полезного продукта – щавелевой кислоты на уровне 23% от стехиометрического при температуре $(65\div 80)^\circ\text{C}$. Такой подход к утилизации НЦСО интересен, но не рассматривает возможность загрязнения щавелевой кислоты компонентами отхода – металлами (в т.ч. тяжелыми, далее – ТМ), что может ограничить или исключить сферы применения продукта.

Химическая обработка отходов производств НЦ гексаметилендиамином позволяет синтезировать модифицированные НЦ, которые могут быть возвращены на фазы производства лакокрасочной продукции и частично заменить исходный коллоксилин в нитроэмалях, без потери товарного качества в совокупности со снижением горючести [162, 227]. С аналогичной целью также предлагается обработка отходов НЦ ацетоноксимом [161] или бариевой солью

тетранитробисимидазола [164] в среде диметилформамида. Однако в исследованиях проводились на отходах чистых НЦ, пока не рассматривая НЦСО.

В патенте US 5849984 предлагается способ очистки стоков от нитроцеллюлозы с выделением ценного продукта – глюкозы и последующим её превращением в этанол. НЦ при нагревании обрабатывают раствором соляной кислоты, образующаяся при гидролизе глюкоза отделяется от соляной кислоты, которая является оборотной. Далее авторы предлагают ферментировать глюкозу в этанол [129]. К недостаткам способа можно отнести невысокий выход чистой глюкозы в качестве продукта, необходимость её очистки от примесей, сложное аппаратное обеспечение и необходимость подогрева реакционной смеси. Кроме того, способ так же ориентирован на стоки, не содержащие минеральных примесей и в большей степени ориентирован на кондиционные НЦ-содержащие отходы.

В этой связи возврат отхода в технологическую цепочку осложняется, главным образом, тем, что НЦСО является некондиционным отходом с минеральной составляющей. Именно извлечение целевого компонента – НЦ органическими растворителями представляется наиболее экономически затратной частью, как с точки зрения технического оснащения, так и обеспечения экологической безопасности процесса, обусловленного работой с летучими органическими веществами.

Таким образом, возможность возврата НЦСО в технологическую цепочку основного производства слабо состоятельна в силу содержания минеральной составляющей, которая не даёт перспективы рассматривать отход в качестве кондиционного сырья для последующей рекуперации. Извлечение НЦ из НЦСО различными растворителями и получение растворов НЦ необходимого качества закономерно приведёт к дополнительным материальным затратам и повысит себестоимость продукции. Получение промышленных ВВ также возможно только при рекуперации НЦ из состава отхода, тем самым, повторяя вышеперечисленные ограничения.

1.2.3 Изготовление энергетических и топливных композиций

Учитывая искомые химические свойства НЦ (воспламенение, горение) логичным направлением утилизации НЦСО, по аналогии с НЦ и НЦ-содержащей продукцией, может быть использование их, как наполнение топливных смесей, растопочных средств и в качестве сырья для производства промышленных взрывчатых веществ (далее – ВВ). В обзоре [20] авторы также обуславливают возможность использования НЦСО в виде альтернативных источников энергии за счет высокого содержания органических компонентов.

На основе отбракованной и утилизируемой НЦ-содержащей продукции созданы и используются промышленные ВВ различных марок, получившие наименование гранипоры и гельпоры [5, 8, 25, 27], которые отличаются относительной эффективностью [9] и снижением нагрузки на окружающую среду при проведении взрывных работ. Наиболее экологически

безопасными при этом являются водно-гелевые системы, к которым относятся гелепоры, где нитроцеллюлозные компоненты выступают в качестве добавок к водным гелям и улучшают их характеристики. Установлено, что снижение выделения экотоксикантов, главным образом угарного газа (СО), при этом достигается управлением кислородным балансом со смещением его в отрицательную область [5]. Аналогичные исследования можно найти и в зарубежной литературе [215].

На ряде предприятий, таких как, ФКП «Авангард», ФКП «Коммунар» и ООО «НТЦ «Взрывобезопасность» внедрены технологии переработки утилизируемой продукции с истекшим гарантийным сроком хранения, а также разработаны рецептуры промышленных ВВ и прочих материалов для горнодобывающей промышленности и нефтегазового комплекса. Для таких вторичных изделий установлены зависимости управления параметрами взрыва, в том числе в арктической зоне и в сложных горно-геологических условиях местности [25, 61]. Эффективно зарекомендовали себя аккумуляторы давления скважин акустические, интенсифицирующие добычу нефти, горючих сланцев и природного газа, увеличивая дебет скважины [13, 18, 74].

Однако использование непосредственно самих НЦСО в качестве исходного сырья для получения конверсионных ВВ осложнено, в первую очередь, за счёт геометрических параметров, находящихся в составе отхода нитроцеллюлозосодержащих компонентов. В ряде работ доказано, что при утилизации энергонасыщенных материалов в промышленные ВВ («кондиционировании их свойств») для увеличения их эффективности необходимо: 1) сохранение структуры порохового зерна; 2) формирование зёрен с совершенной окатанностью и шероховатостью поверхностью при соотношении минимального и максимального размера зерна равного $(0,6 \div 0,9)$ мм [23]. НЦСО же в свою очередь представляет собой волокнистую структуру микроскопических частиц НЦ и НЦ-содержащих продуктов, которые в свою очередь отличаются дифференцированным размером, имеют сложную и различную форму, то есть не обладают необходимыми свойствами, а также содержат минеральные частицы, поступающие в шламонакопители со сточными водами и естественным поверхностным стоком. Реализация такого направления возможна лишь при извлечении нитроцеллюлозного компонента из НЦСО различными растворителями и получении растворов полимеров с пригодными для повторного использования свойствами, что требует создания дополнительных технологических линий: по усреднению партий, растворению, разделению минеральной и органической частей, контролю технических характеристик полупродукта. Таким образом, издержки на получение кондиционного сырья приемлемого качества могут быть несопоставимо выше и подтверждают его экономическую нецелесообразность.

Известны исследования, направленные на получение различных топливных композиций из НЦ-содержащих отходов [25], а именно, отбракованной продукции и безвозвратных отходов основного производства совместно с различными добавками. К ним относятся: отсеvy активированного древесного угля и связующими в виде полиакриламида или карбоксиметилцеллюлозы [126]; шламами производства диоктилфталата (смесь активированного угля, глины марки «Бутрон» и пластификатора) [123]; смеси древесных отходов при растворении НЦ-содержащих продуктов в органическом растворителе [122]; парафин и древесный уголь (с получением растопочного средства) [124]. Тем не менее, для использования НЦСО в качестве топливных брикетов необходим строгий контроль состава отходящих кислых газов, способных ускорять коррозионный износ котлоагрегатов, а также формирования топливного состава без потери топливных характеристик, на что в значительной мере влияет неоднородность содержания горючих веществ в составе НЦСО.

Отдельно рассматривается возможность анаэробного разложения НЦСО с получением биогаза, где необработанный шлам непосредственно рассматривается в качестве готового альтернативного топлива для развития безуглеродной энергетики. При мезофильном режиме работы биореактора из 1 тонны НЦСО получено 142 м³ биогаза следующего состава: Н₂ – 5,6% об.; N₂ – 10,3% об.; СН₄ – 28,23% об.; СО₂ – 55,9% об.. Выход биогаза в термофильном биореакторе составил 285 м³ на 1 тонну НЦСО при содержании компонентов: Н₂ – 0,3% об.; N₂ – 21,7% об.; СН₄ – 15,5% об.; СО₂ – 62,5% об. Концентрация НЦ в течении 100 суток при оптимальных режимах работы реактора снижается до уровня 8 г/кг. Кроме того, исследователи указывают на возможность перспективного использования биогаза для получения товарных продуктов, к которым относят углерод высокой чистоты, аммиак и карбонаты магния [26, 211].

Тем не менее, внедрение такой технологии требует экономической оценки себестоимости получаемых продуктов и её оптимизации, формирующейся, как за счет введения стимуляторов микрофлоры биогенными элементами, так и аппаратного оформления извлечения полезных продуктов из состава биогаза, также необходимо учитывать значительные временные затраты.

Исходя из вышеизложенного, получение топливных составов, первоначально представляя собой наиболее логичный вариант утилизации, осложнено необходимостью подбора замедлителей горения для предотвращения неконтролируемого разложения НЦСО в топливном составе в совокупности с подбором оптимальных соотношений компонентов без потери теплотворных характеристик, а также учетом количества кислых отходящих газов, ограничивающих использование привычных котлоагрегатов и обуславливающих необходимость их нейтрализации и улова продуктов горения.

1.2.4 Получение удобрений, мелиорантов и рекультивантов из нитроцеллюлозосодержащих отходов

Среди множества исследований последних лет, направленных на утилизацию НЦСО, наибольшее внимание отечественных и зарубежных авторов направлено на получение различных форм и видов азотсодержащих удобрений, мелиорантов и рекультивантов. Потенциальная возможность получения агрохимикатов, главным образом, обуславливается высокими содержаниями азота в НЦСО, который находится внутри нитрогрупп ($O-NO_2$) нитратов целлюлозы в практически недоступной для растений и микроорганизмов форме, что подтверждается его персистентностью в естественной среде. Перевод азота в доступные формы может быть осуществлён за счет процессов химической и биологической деструкции НЦСО [2, 19, 20, 82, 120, 190, 212, 228].

Биологическая деструкция, по мнению ряда исследователей, рассматривается, как наиболее предпочтительная в силу развития биотехнологии, позволяющей формировать условия для протекания естественных процессов, потенциально исключая экологические риски и значимые экономические затраты [2, 63, 69, 70, 71, 127, 139, 140, 170, 209, 231].

В исследованиях были выделены бактериальные культуры (например, *Aspergillus fumigates*, микроорганизмы родов *Pseudomonas* и *Bacillus*), способные расти на пироксилине, как на субстрате, поглощая только азот нитроцеллюлозы [121, 231]. В силу присутствия в НЦСО сульфатов, подробно рассмотрено использование культур сульфатредуцирующих анаэробных бактерий рода *Desulfovibrio* различных штаммов, способных снижать концентрацию НЦ до 25% от первоначальной и трансформировать НЦ в целлюлозу [139, 140, 209]. Раздельное и совместное использование грибов *Fusarium Solani* и бактерий *Desulfovibrio* также показывает эффективность при разложении НЦ и в перспективе предполагает получение товарной продукции, однако сами авторы для увеличения глубины биodeградации указывают на необходимость предварительной обработки НЦСО ультрафиолетовым излучением и озоном, а также дополнительное внесение микрофлоры в составе активного ила [168, 170, 169].

В патенте US 5414198 приводится способ биоразрушения НЦ в аэробных условиях под совместным воздействием *Sclerotium rolfsii* ATCC 24459 и *Fusarium Solani* IFO 31093 [127]. Однако по результатам практического применения была установлена невозможность обезвреживания НЦ в больших количествах.

Практическое применение биодеструкции при рекультивации шламонакопителей Режевского химзавода получила разработка – биологический деструктор «Центрум-MMS», позволивший обезвредить НЦСО закрытого предприятия *in situ*. Разработанный препарат включает в себя два природных штамма бактерий *Pseudomonas fluorescens* BKM B-6847 и *Rhodococcus erythropolis* AC-1769, активно окисляющих углеводороды и обладающих

нитроцеллюлозолитической активностью. Работы проводились в летний период при аэрации тела шламонакопителей сжатым воздухом с внесением биостимуляторов, суперфосфата и хлористого калия и позволили снизить концентрацию НЦ до следовых значений в 10-12 раз в первый год, а спустя 2 года после проведения работ концентрация НЦ снизилась на (98÷98,5)% и характеризовались полным отсутствием взрывчатых свойств [69, 70, 71, 166]. Тем не менее, такой метод *in situ* не может быть реализован на действующих шламонакопителях.

Изучение аборигенных сообществ микроорганизмов шламонакопителей и сточных вод предприятий по производству НЦ-содержащей продукции позволило выделить сообщества аэробных гетеротрофных бактерий, которые способны использовать трудноразлагаемые органические нитраты в качестве источника получения углерода и азота. К ним отнесли актинобактерии родов *Rhodococcus* (*Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus ruber*, *Rhodococcus rodnei*), *Arthrobacter*, *Gordona*, бациллы видов *Bacillus pumilus* и *Bacillus thuringiensis*, а также протеобактерии *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida* и *Pseudomonas extremaustralis*. По результатам исследования в лабораторных условиях были смоделированы механизмы эффективного обезвреживания отходов в биореакторе, а также исследована возможность получения на их основе азотсодержащего органического удобрения [63]. Положительный результат отмечают авторы исследования [3], где НЦ-содержащий отход смешивался с навозной массой при внесении микрофлоры лабораторных биофильтров, использованных в экспериментах по очистке сточных вод производства НЦ.

На основе биодеструкции НЦСО отечественными исследователями разработан готовый товарный продукт – органоминеральный почвогрунт и технический регламент процесса переработки, использованный при рекультивации шламонакопителей «Алексинского химкомбината». Технология предполагает предварительную обработку НЦСО в объёме шламонакопителя (при необходимости для достижения нейтральной реакции среды) с постоянным перемешиванием для гомогенизации и механической аэрацией на фазе временного хранения – жидкофазная ферментация. Далее извлечённый осадок подвергается твёрдофазной ферментации в смеси с технологической щепой в буртах с внесением препарата Celluclean Classic 400L и далее в реакторе в термофильных условиях [120].

Несмотря на положительные результаты экспериментальных работ по биодеструкции нитратов целлюлозы исследователи (в том числе авторы работ, описанных выше) обосновывают необходимость предварительной химической деструкции поллютанта щелочным гидролизом (омылением) в силу неустойчивости НЦ к их воздействию. Такой подход обеспечивает снижение концентрации азота внутри НЦ, увеличивая доступность для её разрушения различными бактериальными культурами, при этом основной функцией биодеструкции в формирующейся питательной среде становится разрушение непосредственно

продуктов гидролиза [2, 4, 159, 160, 210]. Однако, авторы исследования [82] подвергают сомнению и биологическую деструкцию, и предварительную химическую обработку НЦ с последующим биологическим окислением, предлагая использование только полной химической деструкции, отличающейся простотой и быстротой технологического процесса, полнотой переработки и возможностью получения готовых продуктов – органо-минеральных удобрений, раскислителя почв и поглотителя кислых отходящих газов. В качестве основных химических реагентов в рассмотренном исследовании предложены, обоснованы и апробированы гидроксиды калия и натрия [82].

В исследовании [20] при утилизации НЦ-содержащего отхода путём химической деструкции растворами гидроксида аммония получено азотное удобрение, пригодное для использования в сельскохозяйственных целях. Авторы выявили кинетические параметры гидролиза НЦ в гидроокиси аммония и выход конечного продукта в виде жидкого удобрения (суспензии) с возможностью получения гранулированной продукции с допустимыми содержаниями тяжёлых металлов. Однако исследователи не указывают конкретные агрохимические показатели получаемых удобрений.

Таким образом, химическая деструкция НЦСО различными реагентами с получением агрохимикатов из её продуктов может рассматриваться, как основной и наиболее предпочтительный вариант утилизации.

1.3 Выводы по главе 1

1. Процессы промышленного производства при увеличении объёма производимой продукции, сопровождающие экономический рост, неуклонно приводят к увеличению общей массы образующихся отходов производства и потребления, что подтверждается статистическими данными Государственных докладов различных лет на период с 2014 по 2023 годы. Общий рост образования отходов в целом по РФ при этом составил 79,5 %. Закономерно продолжается рост образования отходов в отраслях обрабатывающей промышленности (66,8% – на период 2018-2023 гг.), при производстве химических веществ и продуктов, в частности, генерирующей до 1,5% от общей массы всех отходов, отличающихся токсичными, пожаро- и взрывоопасными свойствами. Тем не менее, даже с учетом начатого в 2022 году перехода РФ к ЭЗЦ, доля утилизированных и обезвреженных отходов от всей их массы остаётся практически неизменной, хотя именно химическая промышленность имеет значительный потенциал к утилизации отходов в рамках ЭЗЦ, за счет повторного вовлечения отходов в хозяйственную деятельность.

2. К одним из специфических видов отходов, образующихся на предприятиях специальной технической химии при производстве НЦ и ЭМ, относятся нитроцеллюлозосодержащие шламы, аккумулирующиеся в шламонакопителях предприятий в

совокупном количестве до полумиллиона тонн. Техногенная опасность НЦСО при этом связана с пожаро- и взрывоопасными свойствами основного компонента отходов – нитратами целлюлозы и продукции на её основе, а также их высокой персистентностью в естественной среде, мутагенными и канцерогенными свойствами. Отход представляет собой смесь мелкодисперсных частиц НЦ и ЭМ, с содержанием до (75-89)% масс. соответственно, а также минеральных примесей.

3. В настоящее время с ростом общемирового производства НЦ и продуктов на её основе, в том числе кратного увеличения производства на территории РФ, остро встаёт вопрос о необходимости создания технологий утилизации НЦСО, как накопленных ранее, так и вновь образующихся. Осуществляемыми на практике остаются сжигание и подрыв НЦСО на открытых площадках после их извлечения из шламонакопителей малыми партиями. Такой способ законодательно запрещён в РФ, однако, в силу переполненности шламонакопителей предприятия вынуждены обезвреживать, отход вышеуказанным способом для обеспечения функционирования обороннозначимых предприятий. Стоит отметить, что вышеуказанный способ отличается повышенной опасностью, а также негативным воздействием на атмосферный воздух и образованием зольного остатка, содержащего элементы первого и второго классов опасности, требующего захоронения.

4. Исходя из анализа научных публикаций и запатентованных разработок большей степени отечественными и в меньшей степени зарубежными авторами, можно выделить несколько перспективных направлений переработки НЦСО, которые отличаются, как преимуществами, так и недостатками (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Существующие перспективные подходы к утилизации НЦСО [составлено автором]

	Направление утилизации				
	Возврат в технологическую цепочку	Изготовление энергетических и топливных композиций			Получение удобрений и мелиорантов
		Промышленные ВВ	Топливные брикеты	Синтез биогаза	
Преимущества	Возможность извлечения целевого компонента и его рекуперация	Использование отхода по направлению близкому к применению исходной продукции		Получение биогаза и побочных полезных продуктов	Получение востребованной продукции за счет высокого содержания азота, микро- и макро- питательных элементов

Продолжение таблицы 1.2

Недостатки и ограничения	1. Возможно только для кондиционных НЦ без минеральной части 2. Необходимость отделения НЦ от минеральной части отхода 3. Снижение доли азота НЦ и, следовательно, её качества, с учетом длительного нахождения в шламонакопителе	1. Требуется извлечение НЦ 2. Ограничения по геометрической структуре частиц НЦ и ЭМ	1. Требуется введение прочих компонентов-добавок 2. Образование большого количества кислых отходящих газов 3. Необходимы стойкие к коррозии котлоагрегаты и очистка отходящих газов	1. Введение бактериальных культур и питательных сред 2. Большие материальные и временные затраты	1. Затраты на химические реагенты и питательные среды 2. Требуется снижение содержания ТМ 3. Контроль содержания ТМ в продукте
--------------------------	---	---	---	---	--

5. Таким образом, наиболее практичным и целесообразным, ввиду высоких содержаний элементов питания, главным образом азота, становится химическая или биологическая деструкция отхода с получением удобрений и мелиорантов. Прежде всего, это обеспечивается простотой технологического оформления, возможностью получения востребованной на рынке продукции в виде удобрений или мелиорантов, отличающихся наличием разнообразных элементов питания растений. При этом отметим, что ограничения, накладываемые возможным содержанием ТМ в агрохимикатах, могут быть нивелированы расчетами допустимых доз внесения или расчетами доз реагентов, обеспечивающих снижение их концентраций в получаемых товарных продуктах.

ГЛАВА 2 ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ И НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА, ОБЪЕКТОВ ЕГО ВРЕМЕННОГО НАКОПЛЕНИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

2.1 Современное состояние и экологические аспекты обезвреживания взрывоопасных веществ и отходов их производства

Как было описано ранее в п.п. 1.2.1, наиболее распространённым методом утилизации (обезвреживания) НЦ-содержащей продукции и малых партий НЦСО остаётся сжигание на открытых площадках, которое закономерно оказывает неблагоприятное влияние на экологическую обстановку близи полей сжигания [132], аналогичное уничтожению взрывоопасных материалов и отходов их производства. При этом в литературных источниках отсутствует какая-либо комплексная информация об оценке их воздействия на компоненты окружающей среды, но имеются данные по воздействию объектов уничтожения (испытания) НЦ-содержащей продукции и прочих взрыво- и пожароопасных веществ (в т.ч. описывается компонентный состав продуктов горения) [104, 117, 171].

При обезвреживании методами сжигания (в т.ч. на открытой местности или в специальных печах и установках) основным компонентом окружающей среды, испытывающим негативное воздействие становится атмосферный воздух, в который поступают продукты горения различного состава. Однако за счет постоянного взаимодействия компонентов окружающей среды между собой техногенную нагрузку могут испытывать, главным образом, почвы, а также объекты гидросферы за счет атмосферного переноса с последующим осаждением продуктов сжигания.

Сжигание на специальных стендах крупно габаритной продукции с истекшим гарантийным сроком хранения к настоящему времени остаётся основным при её обезвреживании, при этом на описанных стендах происходит и испытание готовой продукции. Стенды, как правило, располагаются на специально отведённых площадках (полигонах) на открытой местности, где закреплённые изделия в горизонтальном положении воспламеняются от штатных средств воспламенения. С точки зрения воздействия на окружающую среду такой способ характеризуется кратковременным, но массовым выбросом продуктов горения с расходом до 1000 кг/с, что осложняет улавливание и нейтрализацию отходящих газов [192].

Обезвреживание изделий меньших размеров реализуется на открытых площадках сжигания по аналогии с НЦСО или в специальных бочках-бункерах [104, 112]. Возможно уничтожение таких изделий и в специальных небольших установках, оборудованных системами очистки отходящих газов различного уровня эффективности [117].

Образование продуктов горения, главным образом, связано с условиями протекания реакции в закрытом или открытом объёме, а также компонентным составом НЦ и ЭМ, таким

образом, что в отходящих газах находятся продукты полного окисления основных компонентов НЦ и ЭМ, а количество продуктов полного окисления зависит от объема среды, где протекает процесс горения. При закрытом объеме происходит образование продуктов полного окисления, в открытом объеме их доля снижается [104, 105, 107, 203].

Таким образом, основными продуктами горения НЦ и ЭМ определены диоксид и монооксид углерода, пары воды, оксиды азота и газообразный азот и водород, оксиды металлов, входящих в состав продукции [104, 114, 198, 203, 205]. В процессе горения на открытых площадках за счет неполного окисления происходит образование углерода (сажи) и монооксида углерода [107, 114], а также полупродуктов окисления в виде органических соединений (бензол, метан, ароматические углеводороды, кетоны и др.), которые относят к микропримесям [117], нитридов компонентов металлов [91] в дальнейшем окисляющихся кислородом воздуха.

Образующаяся зола после сжигания относится к III-IV классам опасности в зависимости от исходного состава НЦ и ЭМ [105, 156].

2.2 Механизм и характеристики процессов горения нитратов целлюлозы и энергонасыщенных материалов

Описание процессов горения НЦСО не представляется возможным без характеристики горения основных компонентов – НЦ и ЭМ, так как обоснованным является факт того, что горение НЦСО протекает согласно основным механизмам и законам, присущим его главным составляющим. Именно характеристика горения рассматриваемого в диссертационном исследовании отхода во многом предопределяет воздействие на компоненты окружающей среды, как процесса горения, так и его продуктов. Отметим, что для решения различных прикладных задач используется широкий спектр характеристик и параметров процесса, однако в рамках приводимого диссертационного исследования целесообразно остановиться лишь на некоторых из них, перечисленных ниже.

Сам процесс термического разложения НЦ осуществляется через первоначальный разрыв связи $O-NO_2$, с последующим взаимодействием макрорадикалов с оксидом и диоксидом азота, сопровождающийся гидролизом нитратных и глюкозидных групп. Для НЦ со степенью замещения равной 2,7 установлено, что разрыв связи происходит у одного из вторичных атомов углерода в тринитратном звене [177].

Известно, что химические превращения для НЦ и ЭМ происходят по двум основным направлениям: химическому самопроизвольному разложению и взрывному превращению (горение, взрыв, детонация) [33, 66, 72, 181].

Самопроизвольное разложение НЦ и ЭМ обусловлено их свойствами, присущими высокомолекулярным соединениям, и наблюдается при длительном хранении даже при

умеренных температурах, а также усиливается с увеличением влажности. Этот процесс способен приводить к аварийным ситуациям, связанным с возгоранием и детонацией, поэтому важным технологическим свойством НЦ и ЭМ определяется химическая стойкость, для обеспечения которой производится стадия стабилизации НЦ [22, 29, 66, 186].

Взрывное превращение представляет собой самопроизвольный процесс, отличающийся различными скоростями протекания, что в свою очередь лежит в основе разделения его на основные формы [66]:

1) Горение – относительно «медленный» процесс, характеризующийся последовательным перемещением фронта реакции за счет передачи тепловой энергии из пламенной зоны в конденсированную, прогреваемую продуктами реакции до температуры деструкции компонентов;

2) Детонация – «быстрый» процесс химического превращения, характеризующийся распространением ударной волны с высокими значениями давления и температуры и сопровождающийся сверхзвуковой скоростью;

3) Взрыв (тепловое самовоспламенение) – особая форма взрывчатого превращения, определяемая условиями теплообмена с окружающей средой.

При этом НЦ и ЭМ любого назначения относят к метательным ВВ (в плотном состоянии по параметру детонации близким к бризантным), где основным механизмом взрывного превращения является горение. В настоящее время, согласно принятой в XX веке теории горения Зельдовича-Беляева и современным представлениям горение НЦ и ЭМ протекает в три стадии, протекающие вначале в конденсированной фазе (К-фаза), а затем в газовой области (Г-фаза) (рисунок 2.1) [33, 66, 72, 181].



Рисунок 2.1 – Схема процесса горения НЦ и продуктов на её основе [181]

Первая стадия характеризуется физико-химическими превращениями на поверхности К-фазы и в свою очередь делится на две зоны. Зону прогрева, где происходит изменение начальной температуры (T_0) до температуры деструкции отдельных компонентов ЭМ (T_p), где

температурное распределение по ширине зоны прогрева описывается уравнением Михельсона (формула 2.1):

$$T = T_0 + (T_p - T_0)e^{-\frac{c u_m x}{\lambda}}, \quad (2.1)$$

где T_0 – начальная температура, °К;

T_p – температура деструкции отдельных компонентов, °К;

c – удельная теплоёмкость ЭМ, Дж/(кг·К);

λ – коэффициент теплопроводности ЭМ, Вт/(м·К);

u_m – массовая скорость горения ЭМ, г/см²·с;

x – глубина зоны прогрева, см.

А также зону жидко-вязкого реакционного слоя с температурой (T_s), составляющей для НЦ и ЭМ при атмосферном давлении от (195÷215)°С до (300÷350)°С [84, 152], которая приближённо может быть рассчитана по формуле 2.2:

$$T_s = T_0 + \frac{Q_0}{c_0}, \quad (2.2)$$

где c_0 – средняя теплоёмкость продуктов разложения ЭМ на поверхности К-фазы, Дж/(кг·К);

Q_0 – суммарный тепловой эффект химических реакций, Дж;

(T_s) – температура жидко-вязкого реакционного слоя, °К.

Вторая стадия протекает в пародымогазовой зоне, образующейся за счет физико-химических превращений, продуктов первичного и разложения из К-фазы и образующихся продуктов неполного сгорания в Г-фазе до температуры $T_1 = (700 \div 1100)$ °С

На третьей стадии происходит догорание продуктов реакций до термодинамического равновесия в «темной» зоне с образованием продуктов неполного сгорания (существует при давлении до 7 МПа) до температуры T_2 (до 1300°С) и в пламенной зоне, где происходит образование конечных продуктов горения при конечной температуре продуктов реакции до 2700°С [33, 66, 72, 181].

Важными факторами процесса горения при этом определяются давление и температура, определяющие время, а также состав продуктов и теплоты горения материала. Стоит отметить, что при увеличении тепловых потерь в окружающую среду, превышающих тепловыделение на поверхности К-фазы процесс горения НЦ и ЭМ прекращается [181, 33, 72, 66].

Процесс горения характеризуется также линейной u (формула 2.3) и массовой u_m (формула 2.4) скоростями, и если первая представляет собой скорость перемещения горячей поверхности вглубь частицы НЦ или ЭМ, то вторая определяется количеством сгорающего материала в единицу времени с единицы площади горячей поверхности.

$$u = \frac{de}{dt}, \quad (2.3)$$

где e – толщина слоя НЦ или ЭМ, мм;

t – время, с.

$$u_m = u\rho, \quad (2.4)$$

где ρ – плотность НЦ или ЭМ, г/см³;

u – линейная скорость горения НЦ или ЭМ, мм/с.

Зависимость скорости горения от давления чаще всего описывается формулой Вьеля (формула 2.5):

$$u = u_1 p^v, \quad (2.5)$$

где u_1 – «единичная» скорость горения, зависящая от химического состава и происхождения ЭМ, мм/(с·Па);

v – показатель, характеризующий чувствительность скорости горения к изменению давления.

Зависимость скорости горения от температуры определяется коэффициентом температурной чувствительности (β), показывающим изменение скорости горения при изменении температуры ЭМ на один градус при отсутствии зависимости от давления (формула 2.6):

$$\beta = \frac{\left(\frac{u_{T1}}{u_{TN}}\right)^{-1}}{T_1 - T_N}, \quad (2.6)$$

где u_{T1} , u_{TN} – скорость горения при температурах T_1 и T_N соответственно.

Стоит отметить то, что фронт горения распространяется в НЦ и ЭМ по очагово-пульсирующему механизму, однако для некоторых видов ЭМ при давлении (1÷60) атмосфер наблюдается очаговый режим, сформированный поперечной волной с пологим профилем фронта горения [103].

Детонация характеризуется аналогичным механизмом горения протеканием химической реакции от слоя к слою. Переход горения в детонацию происходит тогда, когда давление продуктов по поверхности К-фазы в определённом объёме становится выше некоторого критического за счет повышения газоприхода над газорасходом, сопровождающееся ростом поверхности горения, что приводит к формированию ударной волны, распространяющейся со сверхзвуковой скоростью без взаимодействия с окружающей средой [33, 66, 72, 87, 181].

Повышение давления возможно лишь в замкнутых объёмах, без наличия этого условия НЦ и ЭМ устойчиво горят без перехода в детонацию, тем не менее, в рыхлом состоянии детонация становится возможной при воздействии взрывного импульса. Отдельно можно отметить, что такой переход может происходить в уплотнённых ЭМ, горение которых сопряжено с растрескиванием изделий при значительных градиентах температуры и проникновением продуктов горения в трещины [87].

Таким образом, с точки зрения возможности перехода горения НЦСО в детонацию при сжигании на открытых площадках осложнено ввиду отсыпки малых партий НЦСО к сжиганию. Детонация возможна только в случае начала горения НЦСО на площадках временного размещения в геотубах при нарушении целостности материалов геотуба и снижении в них влажности НЦСО менее 20% масс.

2.3 Общая характеристика экологической опасности нитроцеллюлозосодержащего отхода и объекта его накопления

Учитывая специфические особенности отхода, для подготовки проб и некоторых видов анализа, в исследовании использовалась актуальная нормативно-техническая документация для чистых НЦ и продуктов на её основе, как важнейшей составляющей НЦСО, определяющей его физико-химические свойства. А с учетом того, что отход представляет собой специфический материал с включением минеральной компоненты, прочая нормативно-техническая база использовалась либо из области анализа промышленных отходов, либо (при отсутствии первой) из области анализа почв различного генезиса.

2.3.1 Описание объекта накопления и отбор проб нитроцеллюлозосодержащего отхода

Шламонакопитель НЦСО одного из предприятий спецхимии представляет собой гидротехническое сооружение котлованного типа, расположенное в естественном углублении ландшафта. Сооружение предназначается для осаждения сухого остатка и взвешенных веществ в очищенных на станции обезвреживания сточных водах. Воды из шламонакопителя поступают по самотечному коллектору к выпуску сточных вод в ближайший водоток. Площадь поверхности составляет 4 га, глубина – до 2,2 м, рабочий объём – 120000 м³. Мощность донных отложений НЦ-содержащего осадка составляет от (1,6÷1,8) м до (0,5÷0,6) м. Проектное время наполнения тела шламонакопителя составляет до 20 лет в зависимости от объёмов выпускаемой предприятием продукции.

Отдельно можно выделить технологическое описание станции обезвреживания, предназначенной для очистки стоков от нитроцеллюлозосодержащих продуктов. Проектная мощность 0,240 тыс. м³/сут. Очистка сточных вод проводится методом кипячения в содовом растворе. Стоки (отжимные воды) по производственной канализации поступают в приемный колодец, далее эрлифтом стоки попадают на воздуходелитель, затем на бак нейтрализатор. В бак загружается сода (0,5÷1,5)% масс. в зависимости от содержания НЦ и ЭМ, кипячение проводится не менее 1 часа при подаче острого пара. После химической обработки сточные воды в коллекторе смешиваются с технической водой и далее направляются по производственной канализации в шламонакопитель для удаления осадка. Из шламонакопителя очищенная сточная вода сбрасывается в ближайший водный объект.

К настоящему времени, в связи с наполнением шламонакопителя свыше проектных показателей, предприятием осуществлены мероприятия по очистке шламонакопителя согласно самостоятельно разработанной технологии. Земснарядом произведена откачка НЦСО со дна гидротехнического сооружения с добавлением флокулянтов (преагстол катионный и преагстол анионный) и последующей перекачкой пульпы в геотубы, размещенные на специально подготовленной площадке вдоль пляжа шламонакопителя (рисунок 2.2). Согласно технологии, шламы частично обезвожены и хранятся в геотубах (контейнерах) при безопасной влажности (50÷60)% масс. Откаченная масса НЦСО в пересчете на абсолютно сухое состояние составила порядка 3300 тонн.

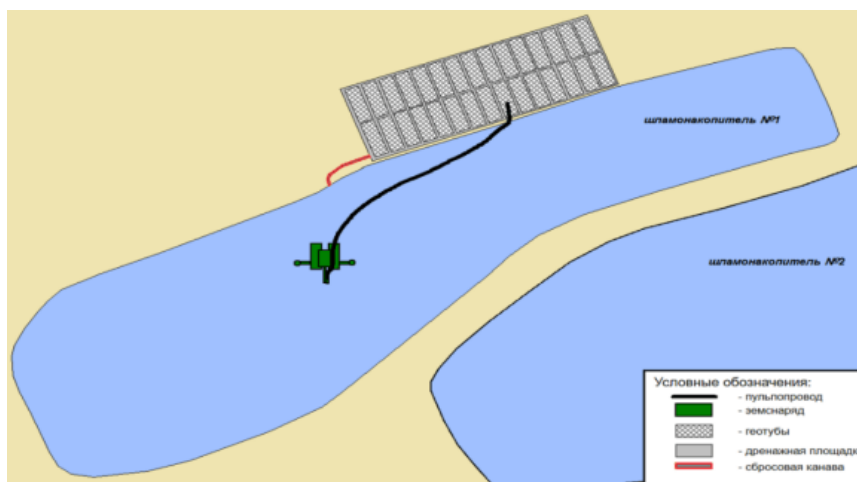


Рисунок 2.2 – Схема извлечения НЦСО из шламонакопителя и перекачки в геотубы
[составлено автором]

Отбор проб производился в ходе полевых работ дважды: летом 2021 года и осенью 2023 года непосредственно из каждого геотуба (по ПНД Ф 12.1:2:2:2:2.3.2-03 [144]). Схема отбора заключалась в следующем: для каждого геотуба были выбраны 5 точек отбора методом конверта (по две в начале и в конце контейнера, одна - посередине), далее образцы шлама извлекались почвенным ножом и совком с различной глубины, формируя одну точечную пробу массой не менее 200 грамм с каждой глубины (рисунок 2.3). Из 5-ти точечных проб одного геотуба составлялась объединённая проба массой не менее 1 кг.



Рисунок 2.3 – Схема отбора проб из одного геотуба [составлено автором]

Объединённая проба НЦСО (рисунок 2.4) составлялась путём смешения и квартования 20-ти точечных проб каждого геотуба, упаковывалась в непрозрачную тару и доставлялась в лабораторию моделирования экологической обстановки научного центра «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II.

Извлеченный из геотубов НЦСО имеет торфоподобную структуру с минеральными включениями и комочками, светло-коричневый цвет, аналогичный цвету каштановых или светло-каштановых почв.



Рисунок 2.4 – Отобранные образцы НЦСО [составлено автором]

Сразу после доставки объединённых проб в лабораторию определялась влажность образцов согласно ГОСТ В 9196-75 [50] с использованием прибора ускоренной сушки с инфракрасной электролампой (мощность лампы 500 Вт). В качестве подходящего под технические параметры устройства был выбран влагомер Shimadzu MOC-120H (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Определение влажности НЦСО при помощи влагомера Shimadzu MOC-120H [составлено автором]

Согласно [50] влажность принималась за средний результат двух параллельных определений, округляемый до 0,1% и составила 49,1% (2021 г.) и 49,3% (2023 г.) при расхождении между результатами не более 0,5%.

2.3.2 Определение химической стойкости нитроцеллюлозосодержащего отхода

Пробоподготовка. Пробоподготовка для последующих лабораторных анализов проводилась на основании ГОСТ В 9195-75 [49] и заключалась в измельчении и сушке образцов НЦСО. Объединённая проба в количестве в $(1,5 \div 2)$ раза превышающем необходимое для

анализа была измельчена в фарфоровой ступке, а затем протиралась через сито с диаметром отверстий 2 мм.

Сушку образцов проводили ускоренным методом на приборе с инфракрасной электролампой мощностью 500 Вт с использованием влагомера Shimadzu МОС-120Н. Из подготовленного образца взвешивались навески 4-5 г с точностью до 0,1 г и помещались в тарелочки из алюминиевой фольги. Поверх НЦСО отхода помещалась синяя лакмусовая бумага. Тарелочки помещались во влагомер на 10-12 минут, через 6 минут производили перемешивание. При покраснении лакмусовой бумажки образец немедленно извлекался из прибора, так как рассматриваемая индикация свидетельствует о начинающемся разложении образца с выделением кислых газов, что может привести к его неконтролируемому разложению. Далее тарелочки помещали в эксикатор без теплоотводника, заполненный свежeproкаленным хлористым кальцием на 30 минут.

На основании ГОСТ В 9195-75 влажность высушенной объединённой пробы НЦСО (рисунок 2.6) принималась равной 1%, что впоследствии учитывалось при пересчете всех результатов анализов на абсолютно сухое состояние.



Рисунок 2.6 – Подготовленные к анализу НЦСО [составлено автором], где

(А) – до пробоподготовки; (Б) – после пробоподготовки

Определение химической стойкости. Для оценки техногенной опасности НЦСО, объектов их накопления и временного размещения, закономерным становится необходимость определения химической стойкости, также позволяющей косвенно оценить влияние замедленных процессов деструкции в теле шламонакопителя под воздействием его аборигенной микрофлоры и «старения» НЦ и ЭМ в составе НЦСО за счет процессов денитрации.

Известно, что при низких температурах, например, при 20°C денитрация в воде протекает на 2,5 порядка быстрее термического распада и гидролиз рассматривается как основной механизм «старения» НЦ и ЭМ [21].

В связи с этим для НЦСО были проведены испытания на химическую стойкость методом дифференциальной сканирующей калориметрии (далее – ДСК) и термогравиметрического анализа (далее – ТГА, ТГ-анализ) с использованием устройства совмещённого ТГ-анализа и сканирующей калориметрии TGA/DSC1 мод.LF/1600 (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Система TGA/DSC1 мод.LF/1600

Навески НЦСО после пробоподготовки массой $(0,0050 \pm 0,0001)$ грамм помещались во взвешенные алюминиевые тигли и далее помещались в камеру прибора. В качестве газа для продувки внутренней камеры с тиглем использовали гелий. Измерения тепловых эффектов (рисунок 2.8) и изменение массы (рисунок 2.9) производили при скоростях нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в трехкратной повторности для каждой скорости нагрева.

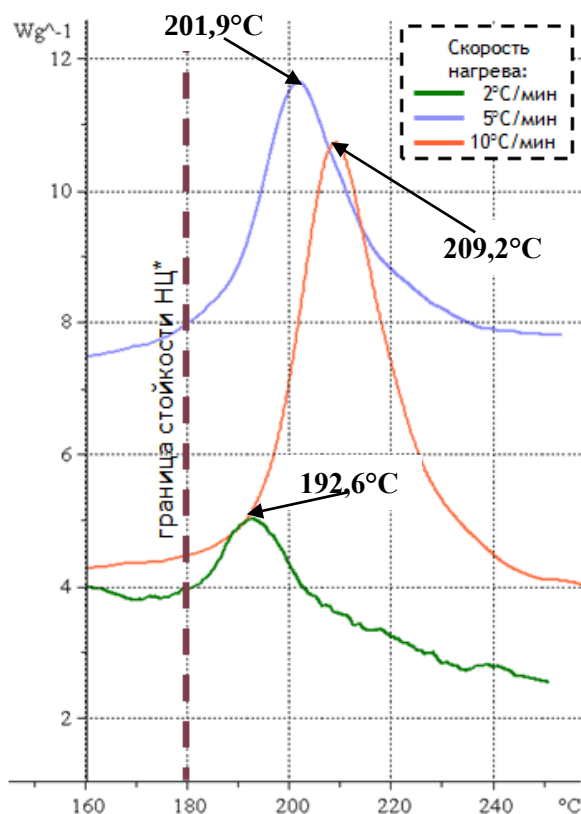


Рисунок 2.8 – Полученные ДСК-кривые НЦСО при различных скоростях нагрева

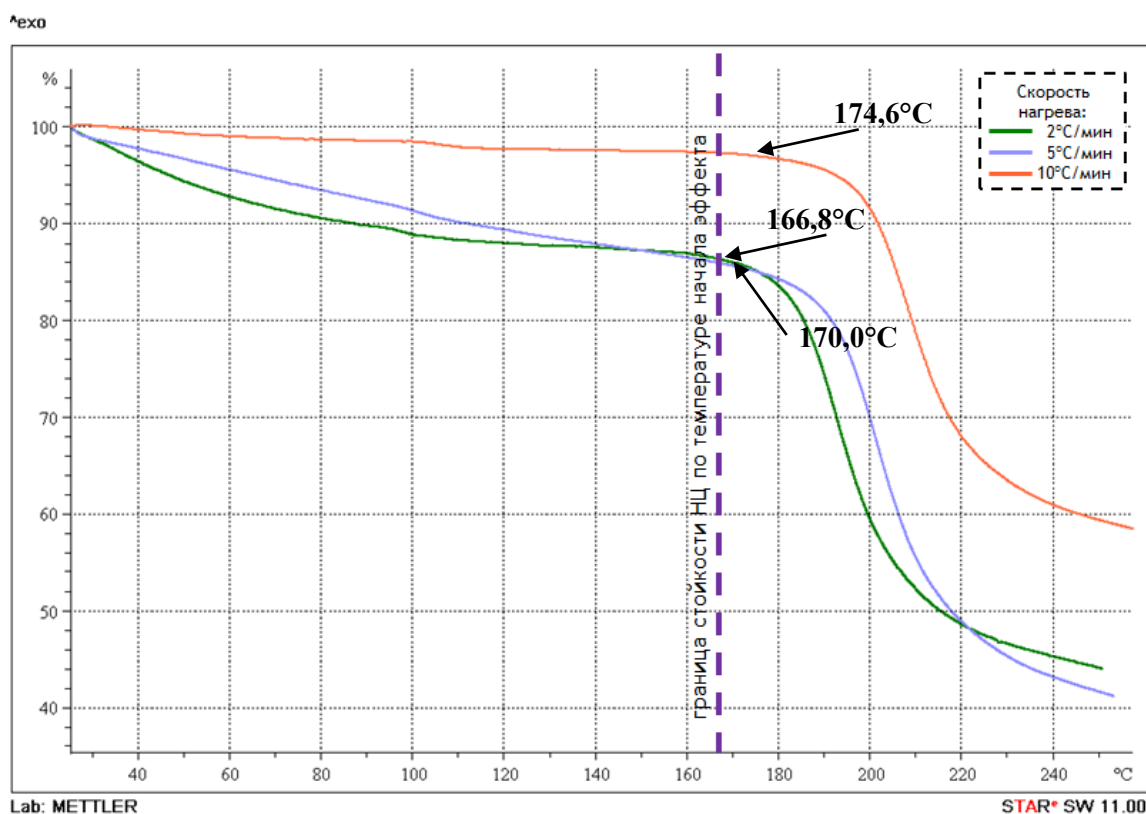


Рисунок 2.9 – Полученные ТГА-кривые НЦСО при различных скоростях нагрева
[составлено автором]

На основании полученных термограмм НЦСО при разных скоростях нагрева выявлены экзотермические пики, лежащие за пределами 180,0°C, а также температуры начала эффекта за пределами 166,1 которые в исследованиях [22, 205, 225] характеризуют достаточно высокую химическую стойкость НЦ и ЭМ в составе НЦСО.

Таким образом, можно сделать вывод, что отход после долгого нахождения в шламонакопителе и далее временного в геотубах не претерпел значительных изменений на момент проведения анализа, что подтверждает его высокую персистентность в естественной среде с учетом аборигенной микрофлоры шламонакопителей.

2.3.3 Определение химического и фазового состава нитроцеллюлозосодержащего отхода

Определение химического состава НЦСО необходимо для оценки экологической опасности отхода и установления его класса опасности. С учетом выбранного в главе 1 потенциального способа утилизации НЦСО необходимо определение содержания основных макро- и микро- питательных элементов (по ГОСТ 20432-83 [35]) и оценке агрохимического потенциала, а также элементов металлов (в том числе ТМ), предположительное содержание которых рассмотрено в п.п. 1.1.2. Именно последний факт является важным лимитирующим фактором при применении разрабатываемых составов удобрений-мелиорантов. Кроме того, определение содержания топливных элементов в составе необходимо для последующих расчетов газообразных выбросов, формирующихся при сжигании НЦСО.

Определение НЦ и ЭМ в составе отхода. Количественное определение нитрата целлюлозы и минеральной части отхода проводилось гравиметрическим методом аналогично статье [169] с поправками на ГОСТ В 5769-75 при осуществлении пробоподготовки и растворении НЦСО (рисунок 2.10) при трехкратной кратной повторности опыта.

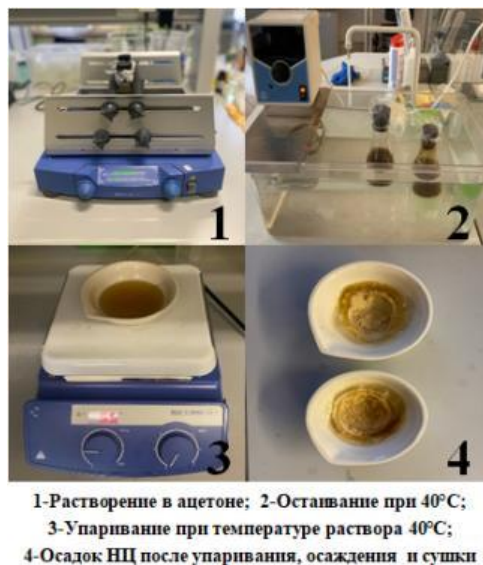


Рисунок 2.10 – Основные этапы определения количества НЦ в НЦСО [составлено автором]

Подготовленные навески НЦСО массой $(1,0 \pm 0,0002)$ грамм растворяли в $50,0 \text{ см}^3$ в ацетоне с последующим перемешиванием в течение 15 минут при 350 об/мин, далее образующиеся растворы отстаивались 2 часа при температуре 40°C в циркуляционном жидкостном термостате LOIP LT-124P для наиболее полного растворения НЦ.

Отделение минеральной части (нерастворимой в ацетоне) и раствора полимера производили центрифугированием при 3350 об/мин в течение 15 минут в колбах на $50,0 \text{ см}^3$. Далее растворы полимера и минеральная часть раздельно переносились в предварительно прокалённые и взвешенные выпарительные чашки. Чашки с минеральной частью нерастворимой в ацетоне помещались и высушивались в сушильном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы.

Раствор НЦ помещали на плитку и при 40,0°C производили упаривание на 50% от объёма, далее для осаждения частиц НЦ добавлялась водно-спиртовая смесь, приготовленная в объёмном соотношении 1:2, по каплям до момента прекращения выпадения частиц НЦ в виде осадка, так как ацетон имеет способность растворять многие компоненты ЭМ [29, 66], для чего и было необходимо высаживание частиц НЦ водно-спиртовой смесью [169]. Упаривание прекращали после полного испарения жидкости и далее переносили выпарительные чашки в сушильный шкаф, где выдерживали до постоянной массы и производили взвешивание. Массовую долю НЦ определяли по разности масс предварительно прокалённых выпарительных чашек до и после проведения анализа к массе взятой навески НЦСО (таблица 2.1).

Общая масса ЭМ определялась как отношение разницы массы навески НЦСО и массы высушенной нерастворимой в ацетоне минеральной части к общей навеске НЦСО. Масса минеральной части и общее количество НЦ и ЭМ представлены в таблице 2.1.

Принятое допущение относительно определения общей массы ЭМ обусловлено тем, что количество технологических добавок нерастворимых и малорастворимых в ацетоне соединений (графит, централиты, соединения металлов и др.) для готовых изделий в среднем находятся в диапазоне $(0,1 \div 5,0)\%$ масс. [7, 29, 66, 186], что на фоне описанного в главе 1 усреднённого фазового состава НЦСО незначительно. Это допущение также подтверждается данными термогравиметрического анализа, где кривая-ТГА в области выше 240°C по массе выходит на уровень 40% и далее не изменяется с течением времени.

Таким образом, общее количество НЦ и ЭМ определялось вычитанием из массы навески НЦСО масс нерастворимой в ацетоне части.

Таблица 2.1 – Результаты определения НЦ в составе НЦСО [составлено автором]

Массовая доля минеральной части, %	Общая массовая доля НЦ и ЭМ, %	Массовая доля НЦ, %
39,65±0,01	60,35±0,01	36,84±0,01
39,15±0,01	60,85±0,01	37,39±0,01
39,41±0,01	60,59±0,01	37,09±0,01
Среднее:		
39,40±0,01	60,60±0,01	37,11±0,01
Примечание – точность измерений принята по паспорту к используемым при измерении весам Shimadzu AUW-120D (для диапазона 1 мг – 120 г составляет ±0,0001 г).		

Сравнение установленного содержания НЦ с ПДК_{почв} (10,0 мг/кг) показывает превышение по ПДК в 37110 раз.

Определение топливных характеристик НЦСО. Для расчета необходимых параметров процесса сжигания НЦСО было произведено определение их топливных характеристик, включающие определение массовых долей элементов горючей части шлама (C, H, N, S, O), а также зольности НЦСО.

Определение топливных элементов проводили для двух партий подготовленных для анализа НЦСО, первый вариант заключался только в пробоподготовке по ГОСТ В 9195-75 [49], вторая партия предварительно промывалась дистиллированной водой для удаления водорастворимых соединений азота, потенциально возможных к нахождению в НЦСО с последующей пробоподготовкой по ГОСТ В 9195-75 [49]. Однако в процессе измерений было выявлено расхождение между партиями на уровне погрешности измерений прибора, поэтому далее отмытая дистиллированной водой партия не использовалась.

Массовая доля азота, водорода, углерода и серы проводилась инструментальным методом с использованием элементного анализатора LECO CHN 628 с приставкой 628S (для определения серы) по методике, представленной в руководстве по эксплуатации прибора.

Навески НЦСО массой ($0,0500 \pm 0,0001$) г помещались в алюминиевую фольгу и загружались в анализатор, где происходит сжигание образца при высокой температуре в кислородной атмосфере. Далее оксидные формы элементов после удаления влаги в термоэлектрическом кулере подаются балластную ёмкость, а затем аликвоты поступают на инфракрасные (ИК) датчики для определения содержания углерода и водорода и на ячейку теплопроводности для определения азота. Метод определения серы аналогичен, однако навеска для сжигания помещается в фарфоровые лодочки (рисунок 2.11).



1- Навеска для определения С,Н,N
2- Навеска для определения S

Рисунок 2.11 – Пример навесок НЦСО для определения топливных элементов

[составлено автором]

Массовая доля кислорода в составе НЦ-содержащего отхода рассчитывалась по формуле 2.7 [191]:

$$O = 100 - (C + H + N + H_2O + A), \quad (2.7)$$

где С, Н, N – массовая доля углерода, водорода и азота абсолютно сухого НЦСО соответственно, %;

H_2O – массовая доля влаги в образцах (принимаемая равной 1), %;

A – зольность НЦСО на абсолютно сухое состояние, %.

Зольность проб определялась согласно ГОСТ В 5768-75 [46] с предварительным разрушением осадка в азотной кислоте. Для этого из подготовленной к испытаниям объединённой пробы НЦСО брали навески около ($1,0 \pm 0,0002$) грамм и помещали в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель. Затем обе пробы смачивались ($2 \div 5$) см³ азотной кислоты до получения смолообразной массы. После чего из полученной массы с приоткрытыми крышечками азотная кислота осторожно выпаривалась на электрической плитке досуха (рисунок 2.12).

Далее тигель помещался в муфельную печь для прокаливания при температуре ($600 \div 700$)°С в течение 30 минут, а затем помещался в эксикатор на 60 минут для остывания. По истечении данного времени производилось взвешивание тиглей с золой.



Рисунок 2.12 – Выпаривание азотной кислоты для определения зольности [составлено автором]

Содержание золы в каждой из навесок (X) рассчитывались по формуле 2.8:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где G – масса навески НЦСО, г;

G_1 – масса тигля с золой после прокаливания, г;

G_2 – масса тигля, г.

Из полученных параллельных определений вычислялся средний результат, округляемый до 0,01%. Из полученных параллельных определений вычислялся средний результат, округляемый до 0,01%, который составил $(9,32 \pm 0,05)\%$ при троекратном повторе опыта.

Результаты определения усреднённых топливных характеристик НЦСО приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Топливные характеристики НЦСО на абсолютно сухое состояние [составлено автором]

Массовая доля элемента, %					Зольность НЦСО, %
С	Н	N	S	О	
21,22±0,64	2,79±0,14	7,29±0,22	0,50±0,03	57,88±1,03	9,32±0,05
Примечание – приведённые погрешности измерений приняты согласно технической документации оборудования и методиками измерения					

Определение валового элементного состава НЦСО. Для полного извлечения элементов-металлов из состава НЦСО, как наиболее целесообразный [7], был принят метод мокрой минерализации в соответствие с ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 [146] с использованием системы микроволнового разложения Multiwave 3000. Подготовленные к анализу навески НЦСО массой $(0,2 \pm 0,0001)$ грамм помещались в сосуды разложения, куда вносили необходимые количества азотной кислоты и перекиси водорода и оставлялись на некоторое время до прекращения активного газовыделения (что обусловлено значительным количеством органической составляющей) в соответствие с выбранной на оборудовании программы разложения при температурном режиме до 210°C и давлении до 80 атмосфер, аналогично была приготовлена холостая проба. По завершению разложения проб и их охлаждения, растворы переносились в

мерные колбы на 100 см³, сосуды-разложения споласкивались дистиллированной водой и также переносились в колбы до метки.

В дальнейшем растворы разложения анализировались с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE-9000 и атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000 и пересчитывались на исходную массу навесок НЦСО на абсолютно сухое состояние (с учётом влажности 1% подготовленных по [49] проб). Погрешности измерений приняты по М-МВИ 80-2008 [110], равные $\pm 30\%$ от результата измерений. Определение ртути проводилось по ПНД Ф 16.2.2:2.3.25-02 [147] с использованием универсального ртутетрического комплекса УКР-1 МЦ (погрешность $\pm 25\%$ от результата измерений). Результаты усреднённого валового элементного состава НЦСО (по результатам проведения трёх параллельных испытаний) и сравнение их с ПДК(ОДК)_{почв} (в их отсутствие приняты фоновые значения по территории расположения предприятия [64]) приведены в таблице 2.3. ПДК почв для валовых форм, где существует различие по гранулометрическому составу приняты по району расположения предприятия – кислые глинистые и суглинистые.

Таблица 2.3 – Элементный состав объединённой пробы НЦСО [составлено автором]

Элемент	Валовое содержание, мг/кг	ПДК(ОДК) _{почв} и фоновые значения, мг/кг
Ca	101317,12 $\pm$ 30395,14	-
Al	7398,37 $\pm$ 2219,51	-
Fe(3 ⁺)	7372,45 $\pm$ 2211,74	(35004,00 $\pm$ 1039,00)*
Mg	3981,49 $\pm$ 1194,45	-
Pb	1590,49$\pm$477,15	65,00
P	478,09 $\pm$ 143,43	-
Cu	399,60$\pm$119,88	66,00
K	323,53 $\pm$ 97,06	-
Ti	291,00 $\pm$ 87,30	(7087,00 $\pm$ 174,00)
Na	251,15 $\pm$ 75,73	-
Mn	203,46 $\pm$ 61,04	1500,00
Zn	148,44$\pm$44,53	110,00
Cr (3 ⁺)	145,72$\pm$43,72	(127,00 $\pm$ 3,00)
Sr	111,05 $\pm$ 33,32	(238,00 $\pm$ 9,6)
Ba	61,10 $\pm$ 18,33	-
Ni	58,53$\pm$17,56	40,00
As	49,80$\pm$14,94	5,00
Co	29,73$\pm$8,92	(14,12 $\pm$ 1,01)
Cd	4,95$\pm$1,49	1,00
Mo	4,70 $\pm$ 1,41	-
Hg	3,90$\pm$0,98	2,10
Примечание – в скобках указаны фоновые значения и погрешность согласно [64]		

По полученным данным выявляются значительные превышения ПДК(ОДК) почв по свинцу (24,5 раз), мышьяку (9,96 раз), меди (6 раз), цинку (1,35 раз), никелю (1,46 раз), кадмию (4,95 раз) и ртути (1,86 раз). Относительно фоновых значений выявлены превышения по хрому (3⁺) (1,15 раз) и кобальту (2,11 раз).

Класс опасности НЦСО. На основании данных химического анализа объединённой пробы НЦСО определялся класс опасности отхода для окружающей среды. Расчетным методом с использованием программного обеспечения Интеграл «Расчёт класса опасности» (версия 5.0), базирующихся на приказе МПР России № 536 от 04.12.2014 [155] для НЦСО установлен III класс опасности для окружающей природной среды.

Отдельные лабораторные исследования методом биотестирования не проводились, на основании данных, полученных от предприятия отрасли по результатам испытаний в аккредитованной лаборатории. В качестве тест-объектов использовались зелёные протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda* и рачки *Daphnia magna*, безвредная кратность разбавления составила 909,09 и 714,29 соответственно. Так как степень опасности отхода принадлежит интервалу $10^3 \geq K > 10^2$, НЦСО относится к III классу опасности для окружающей среды. Таким образом, можно выявить сходимость результатов полученного класса опасности расчетным методом на основе химического состава и методом биотестирования.

Определение фазового состава НЦСО. Определение фазового состава НЦСО проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции на оборудовании Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета, результаты рентгеноструктурного анализа в виде дифрактограммы НЦСО с выявленными основными пиками фаз отхода представлены на рисунке 2.13. Анализ производился в интервале углов рассеяния (10,0÷80,1)° при излучении Cu-Kα, степени кристалличности составила 68,28%.

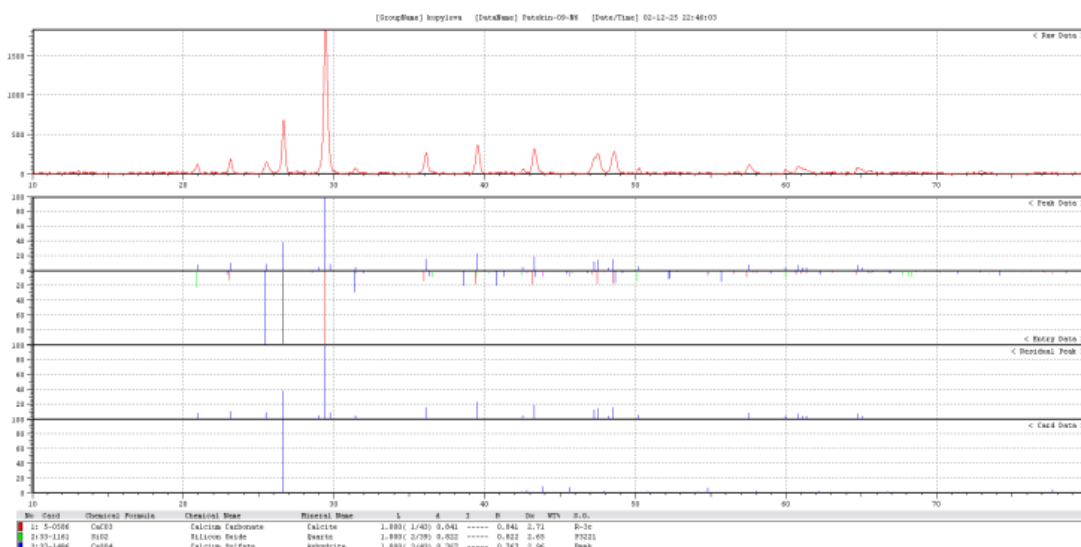


Рисунок 2.13 – Полученная дифрактограмма НЦСО [составлено автором]

По полученной дифрактограмме установлено, что основными фазами, помимо НЦ, в НЦСО также выявляются карбонат и сульфат кальция, оксид кремния, что согласуется с ранее описанными исследованиями.

2.4 Оценка негативного воздействия открытой площадки сжигания нитроцеллюлозосодержащих отходов на атмосферный воздух

2.4.1 Расчет количества продуктов горения при сжигании отхода на открытых площадках

Расчет основных продуктов горения, представленных оксидами азота (IV) и углерода (II), а также твердыми частицами углерода (сажей) производились исходя из полученного химического состава НЦСО с учетом зольности (таблица 2.2). Такой подход обусловлен тем, что основную часть НЦСО составляют НЦ и ЭМ, а определяемые топливные элементы полностью характеризуют горючую часть НЦСО. Таким образом, количество образующихся при горении ЗВ на основании Методических указаний [107] определялось согласно формулам 2.9-2.11:

для оксида азота (IV):

$$X_{NO_2} = (0,5 \cdot N)^{0,5} \cdot (0,5 \cdot O)^{0,5} \cdot 10^{-4,1}, \quad (2.9)$$

для оксида углерода (II):

$$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + O - 0,5 \cdot H)^{0,5}, \quad (2.10)$$

для углерода (сажи):

$$X_C = C - 0,5 \cdot O + 0,25 \cdot H - 0,5 \cdot X_{CO}, \quad (2.11)$$

где O – содержание кислорода в НЦ и ЭМ, моль/кг;

N – содержание азота в НЦ и ЭМ, моль/кг;

C – содержание углерода в НЦ и ЭМ, моль /кг;

H – содержание водорода в НЦ и ЭМ, моль/кг;

X_{NO_2} , X_{CO} , X_C – количество оксида азота, оксида углерода и сажи соответственно, моль/кг.

Полученные количества продуктов горения приняты за удельные показатели выброса ЗВ (таблица 2.4), образующиеся при сжигании 1 тонны НЦСО.

Таблица 2.4 – Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ при горении НЦСО [составлено автором]

Единицы измерения	Количество загрязняющего вещества		
	X_{NO_2}	X_{CO}	X_C
моль/кг	0,0005	4,2081	4,6436
г/кг (кг/т)	0,025	117,869	55,773

Навески высушенных образцов с различными массами сжигались в сосуде разложения (калориметрическая бомба аналогично статье [60], повторность трехкратная) в атмосфере кислорода при давлении 30 бар с использованием калориметра IKA-WERKE C2000 basic (рисунок 2.14) в изоперибалическом режиме.

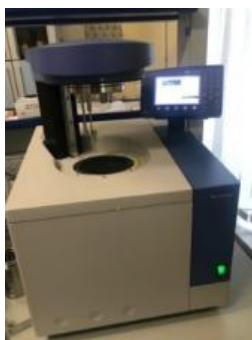


Рисунок 2.14 – Калориметр ІКА-WERKE C2000 basic [составлено автором]

Подготовленная по 2.3.2 навеска НЦСО массой, равная $(4,2 \pm 0,0002)$ грамм, выбрана исходя из плотности заряжения равной $0,02 \text{ г/см}^3$ и полезного объема калориметрической бомбы С5010 равного $210,00 \text{ см}^3$ (принят в соответствие с технической документации) согласно ГОСТ В 8676-58 [44]. Точность измерения контролировалось допустимой разницей двух параллельных измерений теплоты сгорания отхода (по [44]) при равных массах навесок, которая составляла менее $5,0 \text{ ккал/кг}$, а также опытами с массами навесок равными: $(0,5 \pm 0,0002)$ грамма; $(1,0 \pm 0,0002)$ грамма (таблица 2.5). Такой подход к точности проведения эксперимента и результатов обусловлен тем, что сходимость результатов определения теплоты сгорания служит подтверждением того, что сгорание проходит в одинаковых условиях и приводит к одинаковым результатам с точки зрения выделения продуктов горения.

Таблица 2.5 – Теплоты сгорания НЦСО в зависимости от массы навесок [составлено автором]

№ Опыта	1		2		3	
Масса навески, г	0,5000±0,0002		1,0000±0,0002		4,2000±0,0002	
Теплота сгорания, Дж/г	7455,0±14,9	7440,0±14,9	7167,0±14,3	7150,0±14,3	7131,0±14,3	7141,0±14,3
Теплота сгорания ккал/кг	1784,4±3,6	1780,8±3,6	1715,4±3,4	1711,3±3,4	1706,8±3,4	1709,1±3,4
Примечание – средняя относительная погрешность принята 0,2% согласно руководству по эксплуатации калориметра						

Осаждение металлов из состава кислых газов, образующихся при горении осадка, производилось раствором-ловушкой, представленной гидроксидом натрия с концентрацией 1 н. и объёмом 10,0 см³, который заливался на дно калориметрической бомбы.

Избыточное давление внутри и кислородная атмосфера сосуда разложения позволяет обеспечить полное сгорание образцов с выделением максимального количество продуктов сгорания в виде оксидов металлов, которые нейтрализуются раствором-ловушкой. Влияние кислорода как окислителя на горение НЦСО и продукты горения исключено ввиду того, что нитраты целлюлозы имеют отрицательный кислородный баланс и поддерживают горение без участия кислорода воздуха

Кроме того, исследователями установлено, что температура горения на поверхности различных НЦ-содержащих продуктов при атмосферном давлении находится в диапазоне от (195÷215)°С до (300÷350)°С [152, 84]. При этом по экспериментальным данным, описанным в статье [103], можно сделать вывод о температуре потока реагирующих продуктов сгорания НЦ-содержащих образцов, составляющей (775÷805)°С. На основании чего, происходит сохранение оксидных форм соединений относительно исходных технологических добавок продукции на основе НЦ [65] для рассматриваемых твёрдых частиц в составе золы-уноса или при повышении температуры газовой фазы разрушение исходных соединений металлов и переход в оксидные формы в воздушной среде [33, 66, 72, 91, 181].

По завершению измерения и сжигания навесок образцов бомба дополнительно выстаивалась 10 минут для возможности полного осаждения металлов из кислых газов. Сильнощелочная реакция раствора (рН = 12) изменялась до слабощелочной (рН=8), что свидетельствует о полной нейтрализации продуктов горения. Временной интервал определялся опытным путём в серии предварительных испытаний, где за временные интервалы были взяты 5, 10 и 15 минут, в результате которых было установлено, что после 10 минут реакция среды не изменялась.

После разборки калориметрического сосуда и извлечения тигля с золой от навески, раствор щелочи сливался в мерную колбу на 100,0 см³, бомба и внутренние части промывались дистиллированной водой с переносом раствора в мерную колбу, далее дистиллированной водой раствор доводился до метки 100,0 см³. Кратность разбавления исходного раствора-ловушки составила 10. Консервацию проб для определения содержания катионов проводили концентрированной азотной кислотой до рН=2. Для исключения влияния химического состава используемых реактивов также был проведён холостой опыт, после чего содержание металлов в растворе-ловушке определялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE-9000 и атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000 на основании данных

полученных при определении химического состава НЦСО, ртуть определена на УКР-1 МЦ. Погрешности измерений приняты аналогично п.п 2.3.3.

Полученные значения концентрации металлов в составе отходящих газов, пересчитывались на массы сжигаемых навесок и принимались равными среднему значению параллельных определений для каждого опыта, на основании чего далее вычислялось среднее арифметическое значение, принимаемое равным удельному выделению металла при сжигании 1 кг НЦСО (таблица 2.6).

Таблица 2.6– Удельные показатели выбросов металлов при сжигании НЦСО [составлено автором]

Металл	№ опыта			
	1	2	3	Среднее
	q, г/кг	q, г/кг	q, г/кг	q, г/кг
Ca	19,039	17,671	23,366	20,025
Al	1,456	1,324	1,564	1,448
Fe(3 ⁺)	1,163	0,870	1,183	1,072
Pb	0,981	0,977	0,986	0,981
Mg	0,728	0,621	0,829	0,726
K	0,953	0,602	0,528	0,694
P	0,328	0,115	0,152	0,198
Ti	0,173	0,125	0,169	0,156
Cu	0,087	0,078	0,087	0,084
Zn	0,058	0,059	0,061	0,059
Mn	0,043	0,035	0,047	0,042
Cr(3 ⁺)	0,038	0,035	0,040	0,038
Sr	0,021	0,019	0,025	0,022
As	0,014	0,013	0,022	0,016
Ni	0,015	0,012	0,012	0,013
Ba	0,012	0,011	0,014	0,012
Co	0,006	0,005	0,007	0,006
Cd	0,002	0,001	0,002	0,002
Mo	0,001	0,001	0,001	0,001
Hg	0,001	0,001	0,001	0,001

Для последующей оценки негативного воздействия на атмосферный воздух в районе открытой площадки по сжиганию НЦСО и построения формирующихся ореолов рассеивания выбирались только те элементы, по которым согласно перечню ЗВ по СанПин 1.2.3685-21 [49] производят пересчет соединений на металлы.

2.4.3 Построение формирующихся атмохимических ореолов загрязнения при сжигании минимально установленных партий отхода на открытых площадках

Удельные показатели выбросов металлов принимались равными удельным показателям выбросов, так как на основании перечня загрязняющих веществ по СанПин 1.2.3685-21 [49]

производят пересчет соединений на металлы. Удельные показатели выделения углерода (сажа), оксида углерода и диоксида азота принимались рассчитанными исходя из элементного состава НЦСО (таблица 2.2). Удельные показатели ЗВ представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ при горении НЦСО [составлено автором]

Наименование ЗВ*	q, кг/т	Класс опасности	Наименование ЗВ*	q, кг/т	Класс опасности
Углерода оксид (CO)	117,869	IV	Цинк оксид (в пересчете на Zn)	0,059	III
Углерод (C)	55,773	III	Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)	0,042	II
ДиАлюминий триоксид (в пересчете на Al)	1,448	II	Хром (в пересчете на хрома (VI) оксид)	0,038	I
Железа оксид (в пересчете на Fe)	1,072	III	Азота диоксид (NO ₂)	0,025	III
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)	0,981	I	Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)	0,016	I
Магний оксид (в пересчете на Mg)	0,726	III	Никель оксид (в пересчете на Ni)	0,013	II
Фосфор (V) оксид	0,198	II	Кобальт оксид (в пересчете на Co)	0,006	II
Титан диоксид (в пересчете на Ti)	0,156	-	Кадмий оксид (в пересчете на Cd)	0,002	I
Медь оксид (в пересчете на Cu)	0,084	II	Молибден и его неорганические соединения (по Mo)	0,001	III
			Ртуть оксида (в пересчете на Hg)	0,001	I

Ореолы рассеивания построены с учетом особенностей технологии сжигания рассматриваемых отходов на открытых площадках (рисунок 2.15, таблица 2.8) с использованием Унифицированной программы расчета загрязнения атмосферы (УПРЗА) «Эколог» (версия 4.6) по Методу расчета рассеивания выбросов [153] для летнего периода характеризующего наиболее неблагоприятные условия рассеивания. Учет фоновых концентраций не производился, так как рассматривается возможность формирования атмохимических ореолов загрязнения только от одной площадки сжигания [135].



Рисунок 2.15 – Общая схема площадки сжигания [составлено автором]

Таблица 2.8 – Усреднённые технологические параметры процесса сжигания НЦСО на одной площадке сжигания [составлено автором]

Форма укладки	Масса одной партии к сжиганию, кг	Высота укладки, м	Время операции сжигания, мин	Количество операция сжигания в сутки, шт.
Навалом (костёр)	1000,0	0,5÷1,0	60,0	не менее 8

Метеорологические параметры и преобладающие направления ветра приняты по месту расположения предприятия, где были отобраны пробы НЦСО (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Параметры, использованные для построения ореолов рассеивания [составлено автором]

Наименование ЗВ		Gi, г/с	Наименование ЗВ		Gi, г/с		
Углерод (C)		32,741	Цинк оксид (в пересчете на Zn)		0,017		
Углерода оксид (CO)		15,492	Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)		0,011		
ДиАлюминий триоксид (в пересчете на Al)		0,402	Хром (в пересчете на хрома (VI) оксид)		0,010		
Железа оксид (в пересчете на Fe)		0,297	Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)		0,005		
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)		0,273	Никель оксид (в пересчете на Ni)		0,003		
Магний оксид (в пересчете на Mg)		0,201	Кобальт оксид (в пересчете на Co)		0,002		
Титан диоксид (в пересчете на Ti)		0,041	Азота диоксид (NO ₂)*		0,007		
Фосфор (V) оксид		0,037	Кадмий оксид (в пересчете на Cd)		0,0004		
Медь оксид (в пересчете на Cu)		0,023	Ртуть оксида (в пересчете на Hg)		0,0002		
			Молибден и его неорганические соединения (по Mo)		0,0002		
Принятые в расчете метеопараметры (выбраны по месту расположения площадки), ед. изм.							
Расчетная температура наиболее холодного месяца, °C					-5,4		
Расчетная температура наиболее теплого месяца, °C					24,4		
Коэффициент А, зависящий от температурной стратификации атмосферы					160,0		
Скорость ветра, наблюдаемая на данной местности, повторяемость превышения которой находится в пределах 5%, м/с					3,9		
Плотность атмосферного воздуха, кг/м ³					1,29		
Скорость звука, м/с					331,0		
Повторяемость ветров по направлению, %							
С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
10,0	6,0	6,0	14,0	22,0	19,0	13,0	10,0
Примечание – мощность выброса (Gi) рассчитаны согласно Методическим указаниям [107] с учетом удельного выделения ЗВ, массы НЦСО к сжиганию (1 тонна) и времени операции сжигания (1 час)							

За счет особенностей сжигания НЦСО навалом (костром), представляющим стационарный и неорганизованный источник загрязнения атмосферы (далее – ИЗА), тип ИЗА

установлен как площадной размером (2,4×2,4) метра в соответствие с площадью отсыпки партии НЦСО к сжиганию [135].

Основные формирующиеся ореолы в приземном слое атмосферы со значительными превышениями ПДК_{м.р.} (при отсутствии указанного норматива принимались ПДК_{с.с.}) представлены в Приложении В (значения коэффициентов контрастности по расчетным точкам представлены в таблице 2.10), загрязняющие вещества не формирующие атмосферические ореолы со значениями более 1,0 ПДК_{м.р.}(ПДК_{с.с.}) на границах жилой зоны и на расстоянии более 2 км от источника представлены в Приложении Г (ореолы по диоксиду титана и диоксиду азота не приводятся в Приложении Г в силу отсутствия их формирования при расчете рассеивания).
Таблица 2.10 – Значения коэффициентов контрастности относительно ПДК_{м.р.} (ПДК_{с.с.}) в расчетных точках для загрязняющих веществ, формирующих превышения в приземном слое атмосферы (высота 2 метра) [составлено автором]

№ точки	Координата X, м	Координата Y, м	Коэффициент контрастности относительно ПДК	Концентрация, мг/м³
	Диалюминий триоксид (в пересчете на Al)			
1	5210,70	-2683,80	1,07	0,011
2	6502,50	-738,60	3,09	0,031
3	8898,70	3684,40	0,47	0.005
№ точки	Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)			
1	5210,70	-2683,80	7,22	0,007
2	6502,50	-738,60	20,95	0,021
3	8898,70	3684,40	3,19	0,003
№ точки	Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)			
1	5210,70	-2683,80	0,44	1,324·10 ⁻⁴
2	6502,50	-738,60	1,28	3,843·10 ⁻⁴
3	8898,70	3684,40	0,20	5,852·10 ⁻⁵
№ точки	Углерод (сажа)			
1	5210,70	-2683,80	8,87	1,331
2	6502,50	-738,60	25,75	3,863
3	8898,70	3684,40	3,92	0,588

Построение ореолов рассеивания подтверждает возможность образования устойчивого загрязнения атмосферного воздуха, формирующегося за счет золы-уноса от сжигания НЦСО. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы близи от источника вносят следующие вещества:

углерод (сажа) (III к.о.), неорганические соединения свинца (I к.о.), диалюминий триоксид (II к.о.), неорганические соединения мышьяка (I к.о.). Радиус формирующихся ореолов атмосферического загрязнения при этом составляет (2-5) км и захватывает близлежащие жилые зоны.

Остальные ЗВ с учетом экспериментально полученных данных и расчета рассеивания при горении 1 тонны не формируют ореолы рассеивания с превышением ПДК_{м.р.} (ПДК_{с.с.}). Однако, стоит отметить, что при функционировании нескольких площадок сжигания (по имеющимся данным на территории предприятий количество площадок варьирует от 3 до 15) или в ситуации аварийного горения, будет происходить возрастание нагрузки на атмосферный воздух при росте распространения ореолов атмосферического загрязнения.

2.5 Оценка экологической опасности зольного остатка от сжигания нитроцеллюлозосодержащего отхода

Оценка экологической опасности золы-сжигания производилась на основании полученных данных химического анализа на содержание валовых форм металлов после эксперимента по сжиганию НЦСО в калориметрической бомбе (повторность опыта равная 3 по п.п. 2.4.2), аналогично п.п 2.3.2 методом мокрой минерализации высушенных и измельчённых проб золы с использованием смеси азотной, плавиковой и хлорной кислот в соответствии с программой, выбранной на микроволновой системе разложения Multiwave 3000 (кроме ртути). В дальнейшем растворы разложения анализировались с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE-9000 и атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000 (погрешности приняты по М-МВИ 80-2008 [110], равные $\pm 30\%$ от результата измерений). Анализ на содержание ртути производился на УКР-1МЦ с погрешностью $\pm 25\%$ от результата измерений, результаты, пересчитанные на абсолютно сухое состояние золы, представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Усреднённый валовый химический состав золы, образующейся после сжигания НЦСО на абсолютно сухое состояние [составлено автором]

Элемент	Содержание, мг/кг	ПДК(ОДК) _{почв} и фоновые значения (по [64]), мг/кг
Ca	80288,85 $\pm$ 24086,66	-
Fe(3 ⁺)	6227,45 $\pm$ 1864,24	(35004,00 $\pm$ 1039,00)
Al	5876,83 $\pm$ 1763,05	-
Mg	3215,79 $\pm$ 964,74	-
Pb	659,43$\pm$197,83*	65,00
Cu	311,58$\pm$93,47	66,00

Продолжение таблицы 2.11

P	275,12±82,54	-
Mn	159,69±47,91	1500,00
Ti	132,49±39,75	(7087,00±174,00)
Cr(3 ⁺)	106,56±31,97	(127,00±3,00)
Sr	88,03±26,41	(238,00±9,6)
Zn	87,86±26,36	110,00
Ba	48,17±14,45	-
Ni	44,71±13,41	40,00
As	32,91±9,87	5,00
Co	23,43±7,03	(14,12±1,01)
Mo	4,15±1,25	-
Cd	3,38±1,01	1,00
Hg	2,90±0,87	2,10
Примечание – Полужирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК(ОДК) _{почв} или фоновые содержания района расположения		

Таким образом, в золе после сжигания сохраняются превышения ПДК(ОДК)_{почв} по свинцу, меди, никелю, мышьяку, кадмию и ртути, а также превышения фоновых значений по кобальту.

По полученным данным валового содержания элементов в золе после сжигания НЦСО расчетным методом с использованием программного обеспечения Интеграл «Расчёт класса опасности» (версия 5.0) установлен III класс опасности для окружающей природной среды соответствующий отходу аналогу по коду ФККО (747 687 21 40 3) [156]. Таким образом, при обезвреживании методом сжигания на открытых площадках не обеспечивается снижение класса опасности НЦСО (что подразумевает термин обезвреживание), образующаяся зола также относится к III классу опасности, как и НЦСО. В связи с этим можно сделать вывод, что способ сжигания на открытых площадках помимо воздействия на атмосферный воздух, приводит к образованию не менее опасного отхода в виде золы, требующей захоронение на специализированных полигонах, что влечёт экономические издержки и экологическую нагрузку.

2.6 Выводы по главе 2

1. Сжигание НЦ-содержащей продукции и отходов её производства остаётся наиболее предпочтительным методом их обезвреживания, отличающимся повышенной нагрузкой на

атмосферный воздух. Состав продуктов горения НЦ и ЭМ определяется компонентным составом сжигаемого материала, а также условиями (в закрытом или открытом пространстве), при которых реализуется процесс горения. Основными продуктами горения в условиях открытых площадок сжигания выявлены за счет неполного сгорания в газообразной и твёрдой фазах выявлены NO_2 , CO и сажей. Кроме того, в состав продуктов горения также могут входить соединения ТМ, поступающие в атмосферный воздух с золой-уноса.

2. На основе полученных данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки химической стойкости НЦСО можно сделать вывод об отсутствии значимых изменений в условиях длительного накопления НЦСО в шламонакопителях и нахождения их в геотубах, что подтверждает их персистентность в естественной среде.

3. В химическом составе отхода выявлены превышения относительно ПДК(ОДК)почв по нитрату целлюлозы (в 37100 раз), свинцу (24,5 раз), мышьяку (9,96 раз), меди (6 раз), цинку (1,35 раз), никелю (1,46 раз), кадмию (4,95 раз) и ртути (1,86 раз). Относительно фоновых значений выявлены превышения по хрому (3^+) (1,15 раз) и кобальту (2,11 раз). На основании расчетного метода и биологического тестирования для НЦСО установлен III класс опасности для окружающей среды.

4. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы близи от источника при сжигании 1 тонны НЦСО на 1 открытой площадке могут вносить следующие загрязняющие вещества, превышающие нормативные значения ($3,2 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. Pb}} \leq 100,0$; $2,6 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{C(сажа)}} \leq 248,8$; $1,5 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. As}} \leq 10,0$; $3,3 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 25,0$). Радиус формирующихся ореолов атмосферического загрязнения при этом составляет (2÷5) км и захватывает близлежащие жилые зоны. Таким образом, при увеличении массы горения или увеличения количества площадок, а также в условиях аварийного горения НЦСО в геотубах площадь и контрастность ореолов атмосферического загрязнения возрастет.

5. При обезвреживании НЦСО методом сжигания не происходит снижение класса опасности, образующейся в процессе сжигания золы (93,2 кг при сжигании 1 тонны НЦСО), относительно первоначального отхода. По определённому химическому составу зола после сжигания НЦСО сохраняет III класс опасности для окружающей среды и установленные для отхода превышения по указанным ранее компонентам за исключением нитратов целлюлозы и цинка. На основании чего можно сделать вывод о необходимости разработки более экологически целесообразного способа утилизации НЦСО.

ГЛАВА 3 ПЕРЕРАБОТКА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО МЕЛИОРАНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДА ЖИВОТНОВОДСТВА

Необходимость химической деструкции основного компонента отхода – НЦ и ЭМ для обеспечения экологической безопасности и снижения техногенной нагрузки, как основных целей исследования, позволит снизить класс опасности отхода для окружающей среды до IV или V, тем самым, обеспечить возможность использования отхода в рамках области применения ГОСТ Р 64534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011.

3.1 Общие принципы химической деструкции нитратов целлюлозы

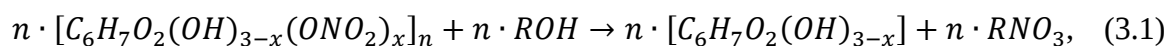
Химическая деструкция НЦ может быть осуществлена различными химическими реагентами: в гомогенной системе с использованием органических растворителей с образованием раствора полимера или в гетерогенной системе с использованием неорганических соединений [82, 200].

Органические растворители могут обеспечить высокую скорость реакции и полную деструкцию НЦ, а также получение модифицированного сырья, пригодного для дальнейшей обработки, т.е. рекуперации НЦ, однако их использование сопряжено с увеличением стоимости процесса утилизации за счет высокой стоимости органических растворителей и обеспечения взрыво- и пожаробезопасности, а также необходимости дальнейшей утилизации, получаемых растворов высокомолекулярных соединений (далее – ВМС) [82, 162]. Кроме того, такой подход к утилизации непосредственно НЦСО осложняется, во-первых, необходимостью разделения целевого раствора ВМС и минеральной части, а, во-вторых, требует проводить учет взаимодействия минеральной части и растворителя, а также взаимодействие растворителя с органическими компонентами НЦСО помимо НЦ. Отдельно можно отметить, что растворы ВМС зачастую обладают явно выраженными токсическими свойствами.

На основании вышеизложенного более подробно далее в работе рассматривается химическая деструкция НЦСО в гетерогенной среде, где твёрдая фаза системы представлена нитратами целлюлозы, а далее и НЦСО, а жидкая – водными растворами щелочей и минеральных кислот.

3.1.1 Щелочной гидролиз нитратов целлюлозы

Щелочной гидролиз (омыление) НЦ рассматривается как один из основных побочных процессов, протекающих на стадии этерификации целлюлозы, т.е. представляет собой обратную ей и необратимую экзотермическую реакцию с образованием спирта и соли кислоты (формула 3.1):



где n – степень полимеризации НЦ (далее – СП);

x – степень замещения НЦ (далее – СЗ).

Согласно современным представлениям, реакция щелочного гидролиза протекает одновременно по нескольким направлениям (рисунки 3.1, 3.2) с формальным порядком реакции по щелочи близким к 1,3 и протекает, главным образом внутри волокна НЦ [19, 82, 98, 102, 206, 217]:

1) денитрация сложного азотнокислого эфира с образованием исходных продуктов в реакционной массе, где основными представлены ионы NO_2^- и NO_3^- (в т.ч. азотной и азотистой кислоты), окисленные целлюлозные фрагменты, а также альдегиды, кетоны, органические соли и кислоты [93, 163];

2) гидролиз гликозидных связей с разрушением макромолекул и изменении их морфологической структуры;

3) разрыв пиранозных циклов и окисление гликозидных остатков.

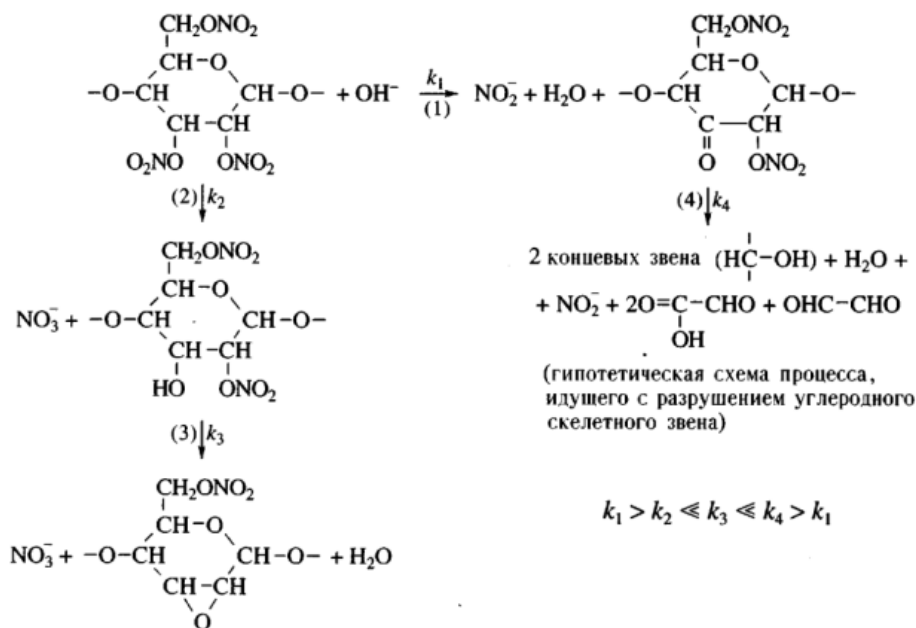


Рисунок 3.1 – Схема первичных реакций щелочного гидролиза НЦ [102]

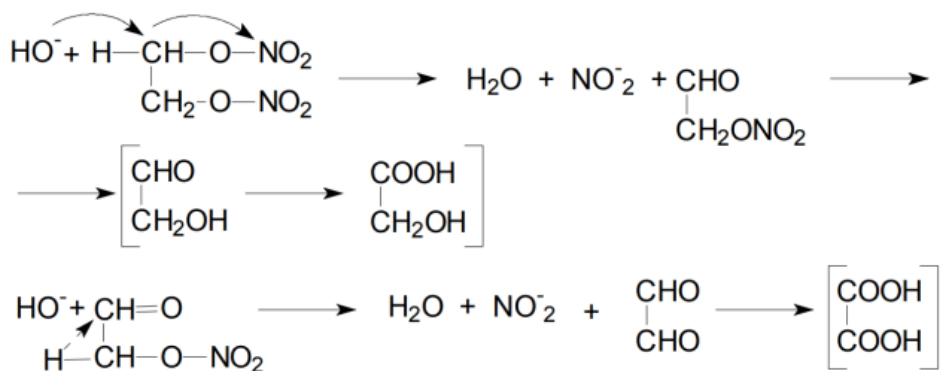


Рисунок 3.2 – Схема процессов щелочного гидролиза [163]

Установлено, что непосредственно деструкция (разрушение макромолекул НЦ) протекает с более низкими скоростями реакции в сравнении с денитрацией, оцениваемой по накоплению продуктов реакции [98].

При этом важной особенностью протекания реакции служит зависимость скорости накопления NO_2^- и NO_3^- в водной фазе в зависимости от степени замещения НЦ, для динитрата целлюлозы (СЗ равная 2), она выше, чем для тринитрата целлюлозы (СЗ равная 3), протекающая в две стадии, где переход в ускоренный режим накопления продуктов реакции возрастает с увеличением концентрации щелочи и температуры. Кроме того, вне зависимости от степени замещения скорость накопления NO_2^- в среднем в $(2\div3)$ выше скорости накопления NO_3^- [98, 102, 162, 206], однако, согласно исследованию [199], она варьируется в диапазоне $(1,5\div6)$ раз в зависимости от времени протекания реакции.

Преимущественное накопление NO_2^- связано с образованием карбонильных групп в месте замещения нитратной группы в исходной НЦ, механизм которого связывают с более низкой энергией активации расщепления кислородно-азотной связи в сравнении с энергией активации необходимой для разрушения кислородно-углеродной связи [206], и происходит за счет нуклеофильного отщепления атома водорода у α -углерода в реагирующей нитратной группы (рисунок 3.3) [98, 163].

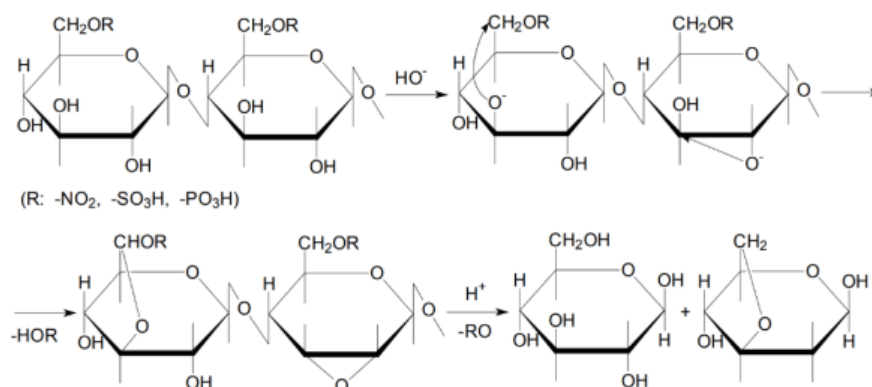


Рисунок 3.3 – Схема внутримолекулярного нуклеофильного замещения [163]

Образование NO_3^- обусловлено омылением нитратгликолевых структур, реакцией нуклеофильного отщепления атома водорода от β -углерода и приводит к образованию спирта, а для его перехода в водную фазу необходима деструкция макромолекулы [98].

По завершению процесса деструкции, согласно [82], реакционная масса имеет сильнощелочную реакцию среды $\text{pH}=12,0$ и характеризуется III классом опасности для окружающей среды.

Приведённые температурные зависимости скорости реакции гидролиза НЦ, определённые исследователями в водных растворах NaOH , KOH и NH_4OH (как наиболее

реакционноспособных к гидролизу гидроксидов) различных концентраций и температурах доказывают общие закономерности реакции и имеют вид (формулы 3.2-3.7):

Для КОН (концентрации 0,05 моль/дм³; 0,20 моль/дм³, температура 65°C) [102]:

$$w_{\text{пр}} = \frac{w_0}{C_{\text{OH}^-}} = 10^{8,4} \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) - \text{при } C_3=1, \quad (3.2)$$

$$w_{\text{пр}} = 10^{5,73} \exp\left(\frac{-58500}{RT}\right) - \text{при } C_3=2, \quad (3.3)$$

$$w_{\text{пр}} = 10^{7,13} \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) - \text{при } C_3=3, \quad (3.4)$$

где $w_{\text{пр}}$ – приведённая скорость превращения, (моль/моль НЦ·с)/(дм³/моль);

w_0 – начальная скорость превращения, моль/моль НЦ·с;

C_{OH^-} – концентрация щелочи (единицы измерения могут быть различны);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, °К.

Для NaOH (концентрация (0,1÷2,0) моль/дм³, температура (16÷60)°C) [98]:

$$w_{\text{пр}} = 10^{3,41 \pm 0,33} \exp\left(\frac{-56500 \pm 2100}{RT}\right), \quad (3.5)$$

где $w_{\text{пр}}$ – приведённая скорость, (разрыв/осново-моль НЦ·с)/(дм³/моль).

Для NaOH обобщенное уравнение реакции гидролиза (концентрация (0,1÷15)% масс., температура (30÷90)°C), выраженное через концентрацию НЦ [206]:

$$C_{\text{НЦ}} = C_{\text{НЦ}}^0 \exp\left(\left(-4,73 \cdot 10^{13} (C_{\text{NaOH}}^0)^{1,5} \exp\left(\frac{-12141,4}{T}\right)\right) \cdot t\right), \quad (3.6)$$

где $C_{\text{НЦ}}$ – концентрация нитроцеллюлозы, г/дм³;

$C_{\text{НЦ}}^0$ – начальная концентрация НЦ, г/дм³;

C_{NaOH}^0 – начальная концентрация щелочи, г/дм³;

T – температура, °К;

t – время, с.

Для NH₄OH (концентрация (0,03÷5,0)% масс., температура (40,0÷90,0)°C) [19]:

$$w_{\text{пр}} = 10^{11,98 \pm 0,46} \exp\left(\frac{-107520}{RT}\right), \quad (3.7)$$

где $w_{\text{пр}}$ – приведённая скорость, с⁻¹.

С технологической точки зрения авторами исследования [82] предложено использование уравнения регрессии для растворимости НЦ в растворах КОН (формула 3.8) и NaOH (формула 3.9) в виде полиномов третьей степени:

$$\alpha = 0,732 + 0,267 \cdot X_1 + 0,062 \cdot X_2 + 0,07 \cdot X_3 - 0,062 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,07 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ + 0,039 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,039 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3, \quad (3.8)$$

где α – растворимость НЦ, доли ед.;

X_1, X_2, X_3 – безразмерные коэффициенты.

$$\alpha = 0,757 + 0,152 \cdot X_1 + 0,102 \cdot X_2 + 0,135 \cdot X_3 - 0,097 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,045 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,005 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,01 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3, \quad (3.9)$$

Для пересчета безразмерных коэффициентов в качестве независимых переменных выбраны концентрация раствора реагентов, температура и модуль ванны (формулы 3.10-3.12):

$$X_1 = \frac{C-10,0}{5,0}, \quad (3.10)$$

где C – концентрация щелочного раствора, % масс.

$$X_2 = \frac{t-60,0}{40,0}, \quad (3.11)$$

где t – температура, °C.

$$X_3 = \frac{M_p-7,5}{2,5}, \quad (3.12)$$

где M_p – модуль ванны (отношение массы раствора к массе НЦ).

Таким образом, основываясь на вышеописанных исследованиях можно сделать вывод, что основными параметрами щелочного гидролиза служат концентрация раствора щёлочи и температура реакционной смеси, а также модуль реакции (отношение массы раствора щелочи к массе НЦ), иначе называемый модулем ванны или отношением жидкой фазы к твёрдой (далее – Ж:Т). Интенсивность перемешивания в числовом выражении не представляет собой определяющий ускорение реакции фактор, а лишь способствует проникновению раствора щелочи внутрь волокна НЦ и обеспечивает полноту протекания реакции.

3.1.2 Кислотный гидролиз нитратов целлюлозы

Кислотное гидролиз аналогично щелочному представляет собой один из сопутствующих побочных процессов, в значительной степени определяющих качество получаемой продукции, при этерификации целлюлозы, обратимую и экзотермическую реакцию. Описываемый процесс отличается гетерофазностью – возможностью протекания реакции, как на поверхности волокна НЦ и внутри его, так и в объёме жидкой фазы после растворения НЦ и перехода её в раствор [100, 99] и подчиняется общей для нитроэфиров схеме (рисунок 3.4) с восстановлением иона водорода:

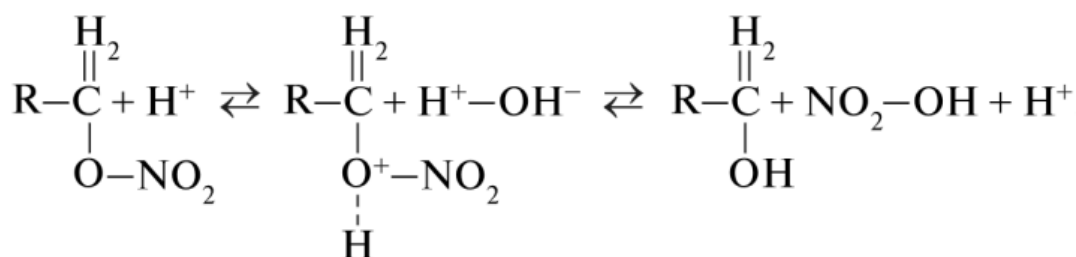


Рисунок 3.4 – Схема процесса кислотного гидролиза [87]

Установлено, что значение скорости кислотного гидролиза рассматриваемой группы органических соединений возрастает с увеличением силы кислоты [99]. На основании чего известные исследования по кислотному гидролизу непосредственно нитратов целлюлозы проводились в водных растворах HCl, H₂SO₄ и HNO₃, при этом изучение кинетических особенностей протекания реакции в растворах серной и азотной кислот связано с процессами получения НЦ (кислоты являются основой нитрующих смесей).

Температурная зависимость денитрации при кислотном гидролизе в растворах H₂SO₄ концентрациями (0,2÷60,0)% масс. описывается формулой 3.13 и имеет вид [100]:

$$w_{\text{пр}} = \frac{w_{\text{уд}}}{h_0^{0.8}} = 10^{8,4 \pm 0,2} \exp\left(\frac{-104000 \pm 1500}{RT}\right), \quad (3.13)$$

где $w_{\text{пр}}$ - приведённая скорость денитрации, (моль NO₃⁻)/(осново-моль НЦ · с);

$w_{\text{уд}}$ – удельная скорость деструкции, определяемая числом разрывов в макромолекуле по закону случая;

h_0 – кислотность среды.

По результатам исследования [100] авторами установлено, что скорость процесса пропорционально кислотности среды, при этом при $h_0 > 0$ изменение скорости процесса протекает медленнее за счет параллельного усиления реакции нейтрального гидролиза, а при концентрации серной кислоты 0,2% масс. практически не наблюдается. Кроме того, процесс денитрации сопровождается постоянным окислением органических продуктов реакции.

Процесс деструкции НЦ, характеризующийся низкими по сравнению с денитрацией скоростями реакции в диапазоне концентраций серной кислоты (1,0÷50,0)% масс. при температурах (50,0÷95,0)°C описывается формулой 3.14 [100]:

$$w_{\text{пр}} = \frac{w_{\text{уд}}}{h_0^{0.5}} = 10^{6,53 \pm 0,29} \exp\left(\frac{-100000 \pm 2000}{RT}\right), \quad (3.14)$$

где $w_{\text{пр}}$ - приведённая скорость деструкции, (разрыв)/(осново-моль НЦ · с).

В отличие от процесса денитрации деструкция НЦ зависит от концентрации кислоты в меньшей степени, но не исключается. Прекращение ускорения реакции наблюдается при 95°C для концентрации 1% масс., а при снижении температуры эффект наблюдается при меньшей концентрации, также выявлено преимущественное протекание химического превращения внутри волокон нитратов целлюлозы с минимальным взаимодействием на её поверхности [100].

В ходе взаимодействия с серной кислотой продукты реакции жидкой фазы представлены, главным образом, молекулами азотной, азотистой и щавелевой кислот, NO₂⁻, NO₃⁻, а также органическими соединениями, например нестойкими сульфэфирами и полисахаридами [92, 100].

Помимо этого, отличительной чертой, связанной с усилением вторичных окислительно-восстановительных реакции в жидкой фазе, в результате которых происходит образование газов, главным образом, NO, N₂O и N₂ (продукты восстановления нестойкой азотной кислоты), а также CO₂ и CO (окисление органических продуктов реакции). Однако активному газовыделению, которое через некоторое время переходит стационарный режим с постоянной скоростью, предшествует «индукционный период», характеризующийся отсутствием эмиссии газов. При концентрации серной кислоты 50,0% масс. изменение индукционного периода описывается формулой 3.15 [100] и находится в интервале времени (18÷1000) минут для температур (50,0÷90,0)°C:

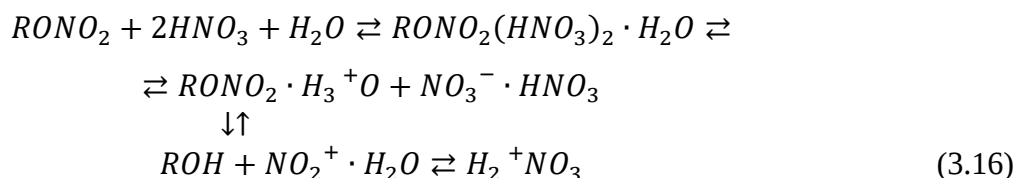
$$\log_{10} \tau = \frac{4450}{T} - 10,77, \quad (3.15)$$

где τ – продолжительность кислотного гидролиза, мин.

В отличие от взаимодействия НЦ с растворами серной кислоты, процессы денитрации и деструкции рассматриваемого соединения в азотной кислоте имеют отличительные особенности, как по реакционной способности кислоты, так и по её действию на НЦ.

Азотная кислота обладает большей реакционной способностью, хотя является более слабой кислотой по отношению к серной, однако, в отсутствие воды в реакционной массе процесс денитраций не наблюдается, что связывают с высокой скоростью обратного процесса этерификации. Установлено, что в силу протекания равновесного процесса прекращение денитрации происходит при достижении равновесного содержания азота в реакционной смеси, которое приводит к началу повторного нитрования НЦ, в том числе за счет появления в реакционной смеси гидроксильных группировок, и зависит от степени замещения нитроцеллюлозы. Вместе с тем, механизм взаимодействия НЦ и с азотной, и с серной кислотой чётко связан с особенностями диссоциации кислоты и протонирования эфира в жидкой фазе, а процесс представляет собой диссоциацию комплекса недиссоциированной кислоты с гидроксильными группировками НЦ и воды [99].

С химической точки зрения сам процесс денитрации в растворе с азотной кислотой происходит с образованием комплекса с двумя молекулами кислоты по формуле 3.16 [99]:



В исследовании [99] определено, что скорость денитрации пропорциональна кислотности среды с формальным порядком реакции равным 1,5 и скорость денитрации выше, чем в растворах серной кислоты, а энергия активации снижается с ростом температуры. Температурная зависимость скорости денитрации при концентрации HNO₃ равной 80,6% масс.

в температурном диапазоне (20,0÷60,0)°С и рассматриваемом порядке реакции имеет вид аналогичный формуле 3.13, вместе с тем, при температурах более 40°С выявлено снижение скорости денитрации, что связывают с ограниченной скоростью проникновения азотной кислоты внутрь волокна НЦ.

Таким образом, при большей устойчивости НЦ к кислотному гидролизу, по сравнению с щелочным, можно сделать вывод о принципиальной возможности разрушения нитратов целлюлозы растворами серной или азотной кислот, важной особенностью процесса при этом становится температурный режим и время протекания реакции. Ограничением использования азотной кислоты становится необходимость подбора параметров, исключающих повторное нитрование НЦ, к которым помимо концентрации кислоты и температуры реакционной массы можно отнести установление СЗ исходных нитратов целлюлозы в составе НЦСО.

3.2 Обоснование условий получения комплексных минеральных почвенных добавок

3.2.1 Расчет необходимых условий щелочного гидролиза отхода

На основании описанных ранее свойств протекания реакции щелочного гидролиза НЦ, с целью получения агрохимикатов целесообразно использование гидроксидов калия, натрия и аммония при взаимодействии с которыми образуются водорастворимые формы нитратов и нитритов необходимые для минерального питания растений. Кроме того, указанные выше гидроксиды будут играть роль «доноров» дополнительных питательных элементов в формируемых минеральных добавках [136].

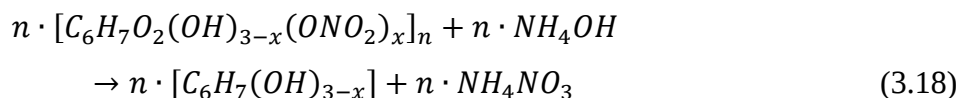
Гидролиз нитроэфирного компонента с выбранными реагентами происходит по следующим уравнениям реакции (формулы 3.17-3.19):

- с гидроксидом натрия:

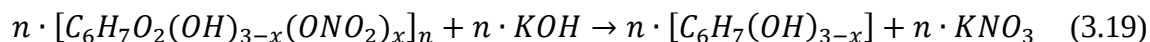


где x – степень замещения, принимая средней по технологии производства продукции равной 2 (по данным предприятия, где отбирались пробы НЦСО);

- с гидроксидом аммония:



- с гидроксидом калия:



Расчет и подбор необходимых параметров процесса щелочного гидролиза НЦСО (температура, концентрация раствора-реагента, модуль ванны) с учетом определённого ранее в главе 2 химического состава (таблицы 2.1-2.3) и производился по известным уравнениям регрессии (формулы 3.8-3.12 [82]) для растворов КОН и NaOH, исходя из взаимодействия необходимого количества гидроксидов на массу 1,0 г НЦ.

Отметим, что при расчете модуля ванны введено понятие «фактического модуля ванны» определяемого исходя из количественного содержания НЦ в усреднённой пробе НЦСО с учетом естественной влажности хранения в геотубах (п.п 2.3.1), которое характеризует количественное взаимодействие щелочи с основным компонентом отхода, что целесообразно с экономической точки зрения и приводит к снижению необходимого количества реагентов и влияет на результаты расчета деструкции НЦ в отходе. Именно фактический модуль ванны использовался в формуле 3.12.

Кроме того, с учетом повышенного содержания тяжёлых металлов НЦСО, главным образом, свинца (1590,49 мг/кг), значения расчетного модуля ванны установлены равными 3,0; 4,0 и 5,0, как теоретически минимальные необходимые для снижения его содержания до норм ПДК(ОДК) почв, а также норм агрохимических показателей по ГОСТ Р 54651-2011 (130,0; 250,0) мг/кг [55] и ГОСТ Р 54534-2011 (500,0; 1000,0) мг/кг [54], согласно предполагаемому использованию утилизированных НЦСО при сохранении условия полного гидролиза НЦ в отходе. Результаты расчетов представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Сводные результаты расчета параметров щелочного гидролиза НЦСО в водных растворах КОН [составлено автором]

Параметр, ед. изм.	Значение											
С, % масс.	15,00				10,00				5,00			
Т, °С	50,00	60,00	70,00	80,00	50,00	60,00	70,00	80,00	50,00	60,00	70,00	80,00
М _в (М _в)	5,0 (16,1)											
X ₁	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
X ₂	-0,25	0,00	-0,75	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50
X ₃	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44
α, доли ед. **	0,999	0,999	0,999	0,999	0,924	0,973	1,000	1,000	0,849	0,947	1,00	1,00
α, %	99,90	99,90	99,90	99,90	92,40	97,3	100,0	100,0	84,90	94,70	100,0	100,0
М _в	4,0 (12,9)											
X ₁	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
X ₂	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,5	-0,25	0,00	0,25	0,5
X ₃	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
α, доли ед.	0,999	0,999	0,999	0,999	0,847	0,883	0,920	0,956	0,694	0,767	0,841	0,914
α, %	99,90	99,90	99,90	99,90	84,66	88,3	91,98	95,63	69,43	76,74	84,05	91,36

Таблица 3.2 – Сводные результаты расчета параметров щелочного гидролиза НЦСО в водных растворах NaOH [составлено автором]

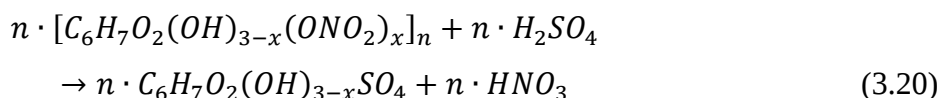
Параметр, ед. изм.	Значение											
С, % масс.	15,00				10,00				5,00			
Т, °С	50,00	60,00	70,00	80,00	50,00	60,00	70,00	80,00	50,00	60,00	70,00	80,00
М _В (М _В)*	5,0 (16,1)											
X ₁	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
X ₂	-0,25	0,00	-0,75	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50
X ₃	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44
α, доли ед.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
α, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
М _В *	4,0 (12,9)											
X ₁	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
X ₂	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,5	-0,25	0,00	0,25	0,5
X ₃	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
α, доли ед.	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,936	1,000	1,000	1,000
α, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	93,60	99,38	100,0	100,0
М _В *	3,0 (9,67)											
X ₁	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
X ₂	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50	-0,25	0,00	0,25	0,50
X ₃	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868
α, доли ед.	0,987	0,987	0,987	0,987	0,848	0,874	0,901	0,927	0,708	0,761	0,814	0,867
α, %	98,70	98,71	98,73	98,75	84,76	87,42	90,08	92,74	70,82	76,12	81,42	86,73
Примечание – В скобках указано значение фактического модуля ванны												

Таким образом, основываясь на результатах теоретических расчетов, граничными значениями, необходимыми, во-первых, для полной деструкции НЦ, а, во-вторых, для снижения концентраций свинца являются модуль ванны не менее 5,0 (с учетом возможного взаимодействия с минеральной и органической составляющей НЦСО без учета НЦ и ЭМ), концентрация раствора гидроксидов калия или натрия не менее 5,0% масс. при температуре не менее 60°C. Увеличение концентрации реагента более 15,0% масс. нецелесообразно с точки зрения увеличения расхода реагентов, увеличение температуры более 80,0°C обеспечит полную деструкцию, однако приведёт к увеличению затрат на получение минеральных почвенных добавок.

3.2.2 Экспериментальное определение условий кислотной деструкции и щелочного гидролиза отхода

В качестве реагента-деструктора – раствора сильной минеральной кислоты выбрана серная кислота, что обусловлено исключением повторного нитрования при обработке НЦСО азотной кислотой при последующей нейтрализации реакционной смеси.

Расчет необходимого количества реагента-деструктора – серной кислоты производился согласно стехиометрии реакции (формула 3.20) с учетом степени полимеризации НЦ, находящихся в составе НЦСО.



Степень полимеризации нитроцеллюлозы в составе определялась косвенным методом на основе определения динамической вязкости ацетонового 0,2%-го раствора нитроцеллюлозы по ГОСТ В 5769-75 [47] и расчету уравнения Марка-Куна-Хаувинка (формула 3.21):

$$[\eta] = KP^\alpha, \quad (3.21)$$

Где K – эмпирическая константа уравнения ($K=0,0136$);

P – степень полимеризации, (безразмерная величина);

α – константа, учитывающая взаимодействие полимера и растворителя ($\alpha=0,0948$);

$[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г, рассчитываемая через формулу 3.22:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] = K'[\eta]^2 C, \quad (3.22)$$

Где C – концентрация раствора полимера (равная 0,2% или 0,36 г/дм³);

K' - коэффициент, учитывающий характер растворителя (для ацетона равный 0,29);

$\eta_{уд}$ – удельная вязкость, рассчитываемая по формуле 3.23:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (3.23)$$

Где η_0 – динамическая вязкость растворителя, равная 0,36 сантиПуаз (для ацетона);

η – динамическая вязкость раствора, сантиПуаз.

Из подготовленных аналогично п.п 2.3.2 навесок НЦСО готовился 0,2%-ый раствор НЦ в ацетоне (пропанон-2), путем растворения навесок до полного смачивания при 50,0 об/мин и 20-ти минутным отстаиванием для перехода НЦ в раствор при температуре $(20,0 \pm 0,25)^\circ\text{C}$. После чего для отделения минеральной составляющей отхода производили центрифугирование при помощи лабораторной центрифуги при 3350 об/мин в течение 15 минут в колбах на 50 см³. Далее производилось определение вязкости ацетоновых растворов при помощи двух капиллярных вискозиметров ВПЖ-3 (рисунки 3.5, 3.6).

Динамическая вязкость для растворов НЦСО рассчитывалась по формуле 3.24 [47]:

$$\eta = Ktd, \quad (3.23)$$

где K – константа вискозиметра ВПЖ-3 (согласно паспорту прибора), сСт/с;

t – время истечения раствора, с;

d – плотность раствора, принимаемая 0,83 г/см³.



Рисунок 3.5 – Этапы определения степени полимеризации НЦСО [составлено автором]



Рисунок 3.6 – Определение динамической вязкости на вискозиметре ВПЖ-3 №27 [составлено автором]

Результаты определения динамической вязкости с учетом отсутствия расхождения более чем на 5% от среднего арифметического параллельных определений на двух разных вискозиметрах (повторность опыта равна 3), а также рассчитанная СП приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Средние значения определенной динамической вязкости ацетоновых растворов НЦСО и расчета степени полимеризации отхода при измерении на двух вискозиметрах [составлено автором]

№ вискозиметра ВПЖ-3	K , сСт/с	t , с	η , сантиП	$\eta_{уд}$	$[\eta]$	СП
42	0,3339	141,00	76,03	390,67	0,95	69,81
27	0,3092	143,00	77,11	396,22	0,95	69,82

Полученная степень полимеризации, округляемая до целого значения пар измерений на двух вискозиметрах, составила 70.

С учетом того, что растворы серной кислоты концентрацией до 20,0% масс. практически не оказывают воздействие, а более высокие концентрации вызывают денитрацию [29], а использование концентрированных растворов серной кислоты экономически и экологически нецелесообразно, в совокупности с предполагаемым получением минеральной почвенной добавки были приняты концентрации водных растворов серной кислоты 30,0% масс. и 40,0% масс.

На основании выполненных стехиометрических расчетов были получены необходимые дозы растворов реагентов для деструкции основного компонента НЦСО, в соответствии с концентрацией выбранных растворов были получены следующие количества растворов-деструкторов (таблица 3.4) при массе навески отхода, взятого для эксперимента, 25,0 грамм и установлен минимально необходимый модуль ванны.

Таблица 3.4 – Полученные дозы реагентов необходимые для деструкции нитроцеллюлозы растворами серной кислоты различной концентрации [составлено автором]

Реагент	H ₂ SO ₄ 30,0% масс.	H ₂ SO ₄ 40,0% масс.
Необходимый объём, см ³	80,00	75,00
Необходимая масса реагента, г	97,48	97,71
Мв (Ж:Т)	3,90	3,91

Для упрощения расчетов минимальный модуль ванны (Ж:Т) для обеих концентраций 3,9 был округлён до 4,0.

Эксперимент по оценке эффективности деструкции НЦ и ЭМ растворами серной кислоты проводился по следующей схеме:

1) Навески НЦСО 25,00 грамм постепенно загружались в растворы серной кислоты заданных концентраций при температуре 30,0°C, так чтобы масса вносимого НЦСО за один раз не превышала 10,0% от общей реакционной массы (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Проведение эксперимента по кислотному гидролизу [составлено автором]

2) Перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки, совмещённой с нагревательной плиткой, при скорости (500,0÷700,0) оборотов/мин, отметим, что интенсивность перемешивания не является определяющим параметром процесса деструкции и выбрана опытным путём, как удовлетворяющая равномерному перемешиванию реакционной массы. Отметим, что при протекании реакции с установленной минимальной температурой 30,0 С выявлялся экзотермический эффект (температура смеси повышалась до 33,0 С).

3) По завершению установленного времени процесса гидролиза (30; 45; 60; 75) минут реакционная масса нейтрализовалась дистиллированной водой до pH 7,5-8,0 и фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента» при помощи воронки Бюхнера и вакуумного насоса ИКА (рисунок 3.8)



Рисунок 3.8 – Отделение осадка от раствора [составлено автором]

4) Остаточное количество нитроцеллюлозной компоненты в ходе эксперимента определялось аналогично исследованиям [28, 30] при помощи ИК-Фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-I по области поглощения (4000-500) см^{-1} для прессованных таблеток НЦСО (образец сравнения) и получаемого утилизированного осадка с бромидом калия (рисунок 3.9) в полосах поглощения (1700-1600) см^{-1} , характерных для O-NO₂ группы [22]. Количественное

определение НЦ осуществлялось исходя из данных химического анализа по п. 2.3.3, где полученная ИК-спектрограмма НЦСО соответствовала содержанию на уровне 37,11% масс., калибровка проводилась на образцах чистых НЦ в диапазоне (10,0-40,0)% масс. с шагом 5,0% масс. Также для подтверждения отсутствия НЦ в осадке после кислотного гидролиза остаточное содержание НЦ определялось аналогично п. 2.3.3 гравиметрическим методом.

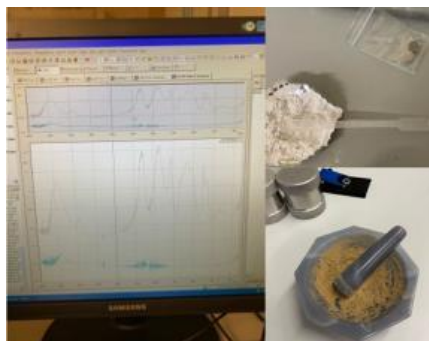


Рисунок 3.9 – ИК-спектрометрия НЦСО и осадков после деструкции НЦСО растворами серной кислоты [составлено автором]

Пробоподготовка воздушно-сухого бромида калия заключалась в измельчении в шаровой мельнице 8000M-230 Mixer/Mill до размера менее 0,1 мм с последующим прокаливанием порошка в муфельной печи в течение 6 часов при температуре 600,0°C для удаления адсорбированной воды, которая может являться мешающим фактором при анализе за счет создания помех в полосах поглощения (3450-1630) см⁻¹, пересекающих характеристические диапазоны при определении НЦ. Пробоподготовка НЦСО и утилизированных осадков осуществлялась аналогично п.п 2.3.2 (по ГОСТ В 9195-75 [49]). Подготовленный бромид калия далее смешивался с утилизированными осадками в соотношении 1:150 и дополнительно истирался в агатовой ступке для гомогенизации, после чего прессовались таблетки толщиной 1,0 мм при помощи гидравлического CARVER 4350.L (усилие 10 тонн) [136].

Результаты качественного и количественного определения НЦ в процессе кислотного гидролиза НЦСО представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.10.

Таблица 3.5 – Остаточное содержание НЦ в НЦСО в зависимости от концентрации серной кислоты и от времени эксперимента при температуре 30,0°C при модуле ванны 3,9 [составлено автором]

Время, мин	0,0	30,0	45,0	60,0	75,0
Концентрация серной кислоты, % масс.	30,0				
Содержание НЦ по данным ИК-спектрометрии, % масс.	37,11	18,42	11,20	отсутствие	отсутствие

Продолжение таблицы 3.5

Содержание НЦ по данным гравиметрического анализа, % масс.	37,11	н/о*	н/о*	отсутствие	отсутствие
Концентрация серной кислоты, % масс.	40,0				
Содержание НЦ по данным ИК-спектрометрии, % масс.	37,11	9,01	1,50	отсутствие	отсутствие
Содержание НЦ по данным гравиметрического анализа, % масс.	37,11	н/о	н/о	отсутствие	отсутствие
Примечание – «н/о» – определение не производилось					

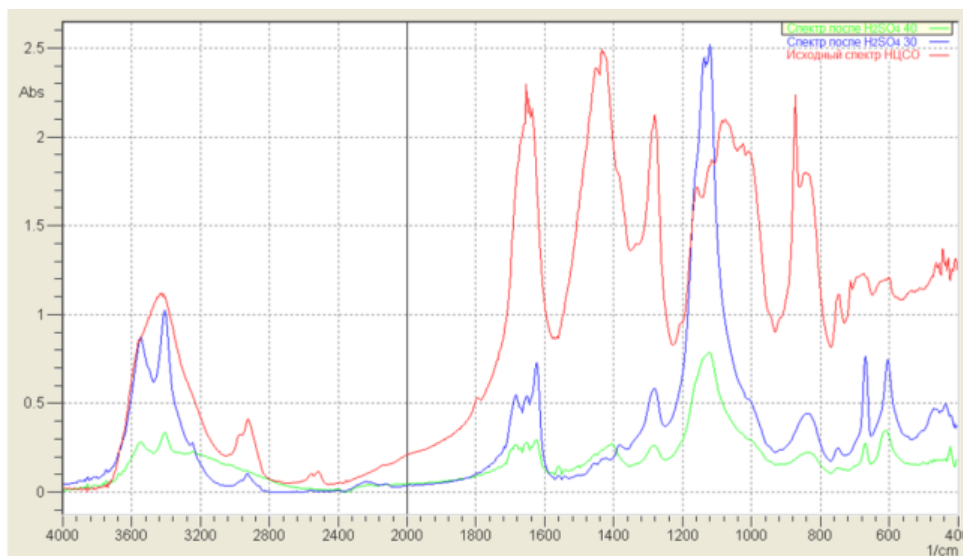


Рисунок 3.10 – Наложение ИК спектров, полученных при кислотном гидролизе НЦСО через 30,0 минут проведения реакции при 30,0°C в сравнении со спектром НЦСО при модуле ванны равном 3,9 [составлено автором]

Таким образом, по ИК-спектру утилизированного кислотой осадка можно сделать вывод, что при модуле ванны равном 3,9 Наблюдается четкое падение характеристических пиков НЦ в областях: O-NO_2 – (1290; 1690-1680) см^{-1} и -C-O-NO_2 – (840; 860; 1250; 1660) см^{-1} в 2 и более раз. При этом действие раствора серной кислоты с концентрацией 40,0% масс. выше.

Минимальный модуль ванны, обеспечивающий деструкцию НЦСО, составил 3,9. Тем не менее, с учетом необходимости снижения концентрации ТМ (в т.ч. содержащихся в серной кислоте) в получаемых минеральных добавках и полной деструкции НЦ и ЭМ в дальнейшем предлагается использование модуля ванны равным 5 (для ориентировочного разбавления в концентрации свинца в 6 раз).

Подтверждение деструкции НЦ и ЭМ при минимальных теоретических параметрах щелочного гидролиза НЦСО проводилось в аналогичном опыте с установленными ранее параметрами (модуль ванны 5,0; минимальная температура – 60,0°C) с учетом выбранных концентрациях щелочей (5,0÷15,0)% масс (таблица 3.6, рисунок 3.11). Отсутствие НЦ в обработанном осадке также определялось двумя методами (ИК-спектрометрия и гравиметрия).

В ходе эксперимента за счёт более сильного экзотермического характера реакции щелочного гидролиза происходило саморазогревание смеси до 70,0°C.

Таблица 3.6 – Остаточное содержание НЦ в НЦСО после щелочного гидролиза в зависимости от выбранных минимальных параметров [составлено автором]

Параметр	Гидроксид натрия			Гидроксид калия		
Концентрация, % масс	5,0					
Время, мин	30,0	45,0	60,0	30,0	45,0	60,0
Содержание НЦ, % масс.	15,17	5,69	отсутствие	16,21	5,94	отсутствие
Концентрация, % масс	10,0					
Время, мин	30,0	45,0	60,0	30,0	45,0	60,0
Содержание НЦ, % масс.	12,44	3,21	отсутствие	13,10	3,55	отсутствие
Концентрация, % масс	15,0					
Время, мин	30,0	45,0	60,0	30,0	45,0	60,0
Содержание НЦ, % масс.	9,44	1,20	отсутствие	9,36	1,35	отсутствие

В связи с этим можно сделать вывод, что в отличие от рассчитанных параметров для гидроксида калия при концентрации 5,0% масс. и 10,0% масс. при выбранных концентрациях и времени не менее 60 минут происходит полный гидролиз НЦ и ЭМ в составе НЦСО.

Таким образом, основываясь на результатах теоретических расчетов, граничными значениями, необходимыми, во-первых, для полной деструкции НЦ, а, во-вторых, для снижения концентраций свинца являются модуль ванны не менее 5,0 (с учетом возможного

взаимодействия с минеральной и органической составляющей НЦСО без учета НЦ и ЭМ), концентрация раствора гидроксидов калия или натрия не менее 5,0% масс. при температуре не менее 60°C. Увеличение концентрации реагента более 15,0% масс. нецелесообразно с точки зрения увеличения расхода реагентов, увеличение температуры до 80,0°C также обеспечит полную деструкцию, однако приведёт к увеличению затрат на получение минеральных почвенных добавок, поэтому минимальной принята 60,0°C.

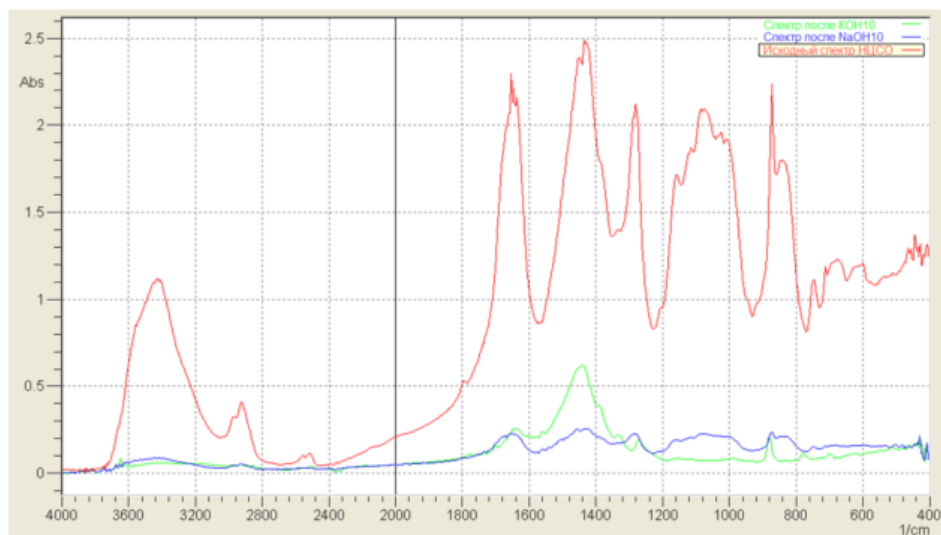


Рисунок 3.11 – Наложение ИК-спектров, полученных при деструкции НЦСО растворами щелочей КОН и NaOH концентрацией 10% масс. [составлено автором]

Концентрация гидроксида аммония 10% масс. выбрана в качестве сравнения по аналогии исследования [20].

3.2.3 Получение комплексных минеральных добавок и оценка их агрохимических свойств

На основании проведённых ранее стехиометрических расчетов и экспериментальных данных модуль ванны всех указанных реагентов-деструкторов принятых равным 5, таким образом, к 100 граммам НЦСО (естественной влажности около 50% масс.) добавляли 500 грамм раствора-деструктора.

Деструкторы представлены растворами серной кислоты, гидроксидов аммония, натрия и калия с концентрациями (5,0÷40,0)% масс. Гидролиз различными растворами щелочей проводился при нагреве реакционной смеси не менее 50°C (с учетом скачков температуры за счет экзотермического характера реакции до 70,0°C), кислотами – до 30°C, с постоянным перемешиванием на уровне (500,0÷700,0) об./мин. (рисунок 3.12). Температура реакционной смеси контролировалась при помощи термометра ЛТ-300.

После завершения деструкции основного компонента отхода при щелочном гидролизе образуются сильнощелочные растворы с $pH=12,0$ ед., а при кислотном – сильнокислые с $pH=2,0$ ед. Для возможности использования получаемых минеральных добавок в качестве удобрений из осадков сточных вод требуется достижение pH до уровня (6,0÷8,0) ед. [55], поэтому далее

производилась обработка получаемых составов до (7,5÷8,0) ед. рН. Нижний предел водородного показателя (7,5 ед. рН) выбран с целью исключения подкисления почв с учетом дальнейшего использования на кислых подзолистых почвах. Нейтрализация производилась дистиллированной водой (после щелочного гидролиза), а также растворами аммония (после кислотного гидролиза) до нейтральной реакции промывных вод при фильтровании.



Рисунок 3.12 – Пример получения минеральной почвенной добавки (при обработке НЦСО раствором КОН концентрацией 10,0% масс.) [составлено автором]

Обработанные осадки, отделённые от раствора фильтрованием через бумажный фильтр, высушивались до воздушно-сухого состояния, в результате получено 11 составов минеральных почвенных добавок (таблица 3.7, рисунок 3.13)



Рисунок 3.13 Пример полученных минеральных почвенных добавок [составлено автором]

Таблица 3.7 – Используемые реагенты и вода для получения составов минеральных добавок [составлено автором]

Состав	Реагенты для получения (в т.ч. вода)
1	H ₂ SO ₄ (40% масс.); NH ₄ OH (10% масс.); вода
2	H ₂ SO ₄ (30% масс.); NH ₄ OH (10% масс.); вода
3	NaOH (10% масс.)
4	NaOH (15% масс.)
5	KOH (10% масс.)
6	KOH (15% масс.)
7	NH ₄ OH (10% масс.)

Продолжение таблицы 3.7

8	H ₂ SO ₄ (30% масс.); вода
9	H ₂ SO ₄ (40% масс.); вода
10	NaOH (5% масс.)
11	KOH (5% масс.)

Первоначально в качестве раствора для нейтрализации сильнощелочных растворов или непосредственно реагентов-деструкторов (взаимен кислоты) предполагалось использование отработанных кислотных смесей производства НЦ (как источника дополнительного источника азота и серы) или кислых сточных вод производства НЦ и ЭМ, поступающих на станцию нейтрализации перед сбросом в водные объекты. Такой подход был обоснован взаимной утилизацией и НЦСО, и ОКС либо кислых сточных вод, который мог обеспечить снижение негативного воздействия на атмосферный воздух от процессов регенерации ОКС (выделение оксидов азота и серы) [185] или же на гидросферу за счет снижения количества кислых сточных вод, направляемых на нейтрализацию.

Для этого на одном из предприятий по производству НЦ были отобраны пробы отработанной кислотной смеси и кислых сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации (рисунок 3.14), которые далее были доставлены для анализа в Научный центр «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета без консервации (так как pH исходных растворов был ниже 2,0 ед. pH) и проанализированы на содержание тяжёлых металлов, что было обосновано исключением дополнительного привнесения поллютантов в разрабатываемые минеральные добавки.



Рисунок 3.14 – Отобранные пробы ОКС и кислых сточных вод [составлено автором]

Анализ производился с использованием атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного спектрометров Shimadzu ICPE-9000 Shimadzu AA-7000 (погрешности приняты по ПНДФ 14.1:2:4.135-98 [149]). Результаты проведённого анализа сравнивались с ПДК хозяйственно питьевым (далее – ПДК_{х.п.}) путём расчета коэффициентов контрастности относительно указанных нормативных значений (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Содержание компонентов-металлов в отработанной кислотной смеси и кислых сточных вод в сравнении с ПДК_{х.п.} [составлено автором]

Компонент	Концентрация, мг/дм ³			Коэффициенты контрастности относительно ПДК _{х.п.}	
	Кислые сточные воды	ОКС	ПДК _{х.п.}	Кк(КС)	Кк(ОКС)
Al	0,440±0,132	71,500±21,450	0,500	0,9	143,0
As	0,250±0,075	0,492±0,148	0,050	5,0	9,8
Fe(3 ⁺)	1,110±0,333	63,700±19,110	0,300	3,7	212,3
Cd	0,010±0,003	0,043±0,013	0,001	10,2	43,3
Cu	0,029±0,009	2,730±0,819	1,000	0,02	2,7
Hg	0,100±0,030	3,470±1,041	0,0005	200,0	6940,0
Mn	0,061±0,018	6,020±1,806	0,100	0,6	60,2
Ni	0,050±0,015	23,500±7,050	0,100	0,5	235,0
Pb	0,018±0,005	0,439±0,132	0,030	0,6	14,6
Sr	0,355±0,107	3,510±1,053	7,000	0,1	0,5
Zn	0,107±0,032	0,575±0,173	5,000	0,02	0,1

На основании полученных данных химического анализа был сделан вывод о невозможности использования ОКС в силу значительных превышений практически по всем анализируемым компонентам, в т.ч. относящимся к тяжёлым металлам, для кислых сточных вод выявлены превышения по содержанию ртути, мышьяка, кадмия, что может привести к повышению содержания ТМ в разрабатываемых составах минеральных добавок в силу образования солей указанных элементов при взаимодействии с щелочами. Таким образом, это направление исследования было остановлено.

Для определения содержания С, N, S в полученных минеральных добавках использовались методы, аналогичные описанным в пункте 2.3.3.

Определение остальных макро- и микро- питательных элементов, а также тяжёлых металлов производилось аналогично статьям [136, 230] (с аналогичной погрешностью измерений) методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием волнодисперсионного спектрометра Shimadzu XRF-1800 по искусственным стандартным образцам. Высушенные до абсолютно сухого состояния составы измельчались в агатовой ступке, а затем добавлялись к смеси тетрабората и метабората лития (50:50)% масс. в соотношении 1:5, далее производили сплавление в платиново-золотых тиглях при температуре

1100 С. По завершению сплавления расплав выливался и остывал в платиновых изложницах, а после чего анализировался.

Результаты проведенного анализа по двум параллельным испытаниям с учётом абсолютно-сухого состояния представлены в таблицах 3.9 и 3.10, ртуть, кадмий и мышьяк не обнаружены (значения находились ниже предела обнаружения). Содержание нитроцеллюлозы определялось аналогичными методами ИК-спектроскопии и гравиметрии, описанными в пункте 2.3.3 и 3.2.2. По результатам определения НЦ в минеральных добавках рассматриваемое химическое вещество не обнаружено.

Полученные данные сравнивались с ПДК (ОДК) почв (согласно [167]) с учетом кислых глин и суглинков, так как на территории района расположения предприятий (и района возможной реализации минеральных почвенных добавок) преобладают характерные почвы подзолистого типа, а также нормам Р 54651-2011 и ГОСТ Р 54534-2011 по содержанию тяжелых металлов и мышьяка. Фоновые значения для ряда элементов приняты согласно [64] по региональному фону расположения нескольких предприятий отрасли (таблица 3.9, таблица 3.10).

Таблица 3.9 – Химический состав полученных составов удобрений (минеральных почвенных добавок), полученных щелочным гидролизом, а также нормативные показатели ПДК (ОДК) почв и фоновые значения концентрации элементов [составлено автором]

Эл-нт	Валовое содержание элементов, мг/кг							ПДК (ОДК) с учетом фона (кларка), мг/кг	Фон (по [64]), мг/кг
	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6	Состав 7	Состав 10	Состав 11		
Mo	н/о	н/о	8,1±0,5	н/о	22,1±1,2	н/о	7,7±0,4	-	-
Zr	40,6 ±2,2	42,4 ±2,3	21,2 ±1,2	24,45 ±1,3	51,8 ±2,9	41,8 ±2,2	19,5 ±0,9	-	139,8
Sr	204,7 ±11,3	217,4 ±12,0	162,1 ±8,9	125,8 ±6,9	123,8 ±6,8	210,0 ±10,5	185,2 ±9,3	-	238,0
Rb	8,6±0,4	7,2±0,2	10,8 ±0,5	13,7 ±0,7	5,0±0,3	8,8±0,4	9,9±0,5	-	67,01
Pb	3122,0 ±106,1	1992,0 ±67,7	1804,0 ±61,3	1918,0 ±65,2	2049,0 ±69,7	3214,0 ±160,7	1850,1 ±92,5	65,0	15,1
Zn	197,6 ±10,5	131,5 ±7,0	46,4 ±2,5	42,9 ±2,3	203,2 ±10,8	201,4 ±10,1	51,3 2,6±	110,0	59,0
Cu	546,1 ±30,0	281,9 ±15,5	227,3 ±12,5	230,2 ±12,7	564,2 ±31,0	579,8 29,0±	294,1 ±14,7	1,0	82,1
Ni	80,6 ±4,4	42,9 ±2,4	н/о	54,5 ±3,0	56,1 ±3,1	90,6 ±4,5	н/о	40,0	40,9
Fe	7172,5 ±265,3	5528,0 ±204,5	3312,5 ±122,6	3232,5 ±119,6	6554 ±242,5	7224,7 ±386,2	3541,8 ±177,1	-	35004,0

Продолжение таблицы 3.9

Mn	264,8 ±14,6	196,5 ±10,8	173,2 ±9,5	209,35 ±11,5	186,6 ±10,3	289,8 ±14,5	164,1 ±8,2	-	983,0
Cr(3 ⁺)	254,2 ±14,0	123,7 ±6,8	170,4 ±9,4	161,3 ±8,9	337,55 ±18,6	270,0 ±13,5	181,7 ±9,1	-	127,0
Ti	1834,0 ±100,9	1203,0 ±66,2	969,1 ±53,3	876,3 ±48,2	1620,5 ±89,1	1964,0 ±72,9	1002,6 ±79,1	-	7087,0
	Валовое содержание элементов, г/кг							-	-
S	0,05 ±0,004	0,05 ±0,004	0,05 ±0,004	0,05 ±0,004	0,60 ±0,05	0,05 ±0,004	0,05 ±0,004	0,16	-
Ca*	191,10 ±2,48	254,30 ±3,31	100,30 ±1,30	96,45 ±1,25	168,90 ±2,20	198,45 ±2,38	114,99 ±1,38		
K*	1,53 ±0,08	н/о	115,55 ±6,36	223,85 ±12,31	н/о	1,73 ±0,09	100,85 ±5,04		
C*	102,50 ±10,30	130,60 ±9,78	88,40 ±7,1	61,00 ±4,88	225,00 ±18,00	110,40 ±8,83	97,48 ±7,80		
N*	48,00 ±3,80	25,40 ±2,03	14,80 ±1,18	11,50 ±0,92	74,80 ±5,98	49,11 ±3,44	17,03 ±1,19		
Примечание – *Для рассматриваемых элементов значения ПДК (ОДК) и фоновые показатели не рассматриваются, так как они не могут лимитировать дозы внесения и не являются поллютантами для педосферы; «н/о» - не обнаружено									

Таблица 3.10 – Химический состав полученных составов удобрений (минеральных почвенных добавок), полученных кислотным гидролизом, а также нормативные показатели ПДК (ОДК) почв и фоновые значения концентрации элементов [составлено автором]

Эл-нт	Валовое содержание элементов, мг/кг				ПДК (ОДК) с учетом фона (кларка), мг/кг	Фоновые значения (по [64]), мг/кг
	Состав 1	Состав 2	Состав 8	Состав 9		
Mo	21,7±1,2	15,9±0,9	24,6±1,4	26,1±1,4	-	-
Zr	31,7±1,7	30,7±1,7	57,8±3,2	38,3±2,1	-	139,8
Sr	50,6±2,8	59,6±3,3	103,8±5,7	113,5±6,2	-	238,0
Rb	4,5±0,2	3,3±0,2	5,9±0,3	6,7±0,3	-	67,0
Pb	1132,0±38,5	1355,5±46,1	2140,0±72,8	2017,0±68,6	65,0	15,1
Zn	51,8±2,7	39,7±2,1	н/о	н/о	110,0	59,0
Cu	114,2±6,3	102,45±5,6	37,5±2,1	30,5±1,7	1,0	82,1
Ni	н/о	н/о	н/о	н/о	40	40,9
Fe	2482,0±91,8	3586,0±132,7	1048,0±38,8	1180,0±70,5	-	35004,0
Mn	н/о	78,3±4,3	н/о	70,5±3,9	-	983,0
Cr	133,9±7,4	190,2±10,5	117,3±6,5	78,3±4,3	-	127,0
Ti	854,6±47,0	995,9±54,8	1326,0±72,9	1438,0±79,1	-	7087,0
Валовое содержание элементов, г/кг						
S	104,40±7,35	89,60±7,17	47,30±3,78	45,50±3,64	0,16	-
K*	-	-	1,42±0,08	1,54±0,09		
C*	128,70 ±10,30	122,20 ±9,78	178,50 ±14,28	192,60 ±15,41		
N*	92,40±7,39	111,20±8,90	36,80±2,94	71,70±5,74		
Ca*	65,90±0,86	78,75±1,02	122,20±1,59	121,40±1,58		

Также проведено сравнение полученных составов минеральных почвенных добавок и агрохимических показателей-требований ГОСТ Р 54651-2011 [55] и ГОСТ Р 54534-2011 [54] (таблица 3.11). Водородный показатель солевой вытяжки составов минеральных добавок определялся согласно ГОСТ 27979-88 [149] при помощи рН-метра «Эксперт-001». Так как в качестве готового товарного продукта предполагается использование минеральных добавок в воздушно-сухом состоянии массовая доля влаги определялась после высушивания (до воздушно-сухого состояния) на влагомере Shimadzu МОС-120Н и составила $(9,0 \div 15,1) \pm 0,1\%$ масс., что значительно ниже требования, установленного ГОСТом [55]. По этой же причине не определялась массовая доля сухого вещества (требование ГОСТ [54]).

Массовая доля золы определена для составов также в воздушно-сухом состоянии по ГОСТ 26714-85 [40] и находится для составов в диапазоне $(74,2 \div 75,9) \pm 0,1\%$ масс., что удовлетворяет нормативам ГОСТ Р 54534-2011 (не менее 65,0% масс. и не менее $(65,0 \div 85,0)\%$ масс.). Определение содержания органического вещества не производилось, так как в ходе химической обработки растворами щелочей и серной кислоты происходит разрушение органического вещества.

Таблица 3.11 – Сравнение полученных минеральных добавок с требованиями к агрохимическим удобрениям по ГОСТ Р 54651-2011 и ГОСТ Р 54534-2011 [составлено автором]

Состав, №	Массовая доля питательного элемента, %			рН солевой вытяжки, ед. рН	Требования ГОСТ Р 54651-2011			
					Массовая доля питательного элемента, %, не менее			рН солевой вытяжки, ед. рН
	Н	Р	К		Н	Р	К	
1	9,92	н/о	-	7,1	0,6	0,7	0,1	6,0÷8,0
2	11,12		-	7,3				
3	4,80		0,15	7,2				
4	2,54		-	7,6				
5	1,48		11,55	7,1				
6	1,15		22,39	7,2	Требования ГОСТ Р 54534-2011			рН солевой вытяжки, ед. рН
7	7,48		-	7,2	Массовая доля питательного элемента, %, не менее			
8	3,68		0,14	6,9	Н	Р		
9	7,17		0,15	7,2	$\frac{н/у*}{0,5}$	$\frac{н/у*}{1,5}$	5,0÷8,0	
10	4,91		1,73	7,7				
11	1,70		10,85	7,7				

Примечание – в числителе указан норматив для технического этапа рекультивации, в знаменателе для биологического этапа; «н/у» – нормативное требование не установлено н/у – нормативное требование не установлено «н/о» - не обнаружено

Таким образом, все полученные составы минеральных почвенных добавок удовлетворяют требованиям вышеуказанных ГОСТов по содержанию азота и значению pH солевой вытяжки. Составы №1, №2, №4 и №7 не удовлетворяют требованию ГОСТ Р 54651-2011 по содержанию общего калия. Тем не менее, содержание калия в составах № 1 и №2 можно восполнить по двум направлениям: во-первых, проводить деструкцию и нейтрализацию аналогично приготовлению составов №8 и № 9 только водой, а, во-вторых, осуществить нейтрализацию кислой среды гидроксидом калия, а не гидроксидом аммония.

Все полученные составы не удовлетворяют требованиям ГОСТов по содержанию фосфора, однако подходят по ГОСТ Р 54534-2011 для технического этапа рекультивации. Отсутствие фосфора также можно корректировать добавлением ортофосфорной кислоты концентрации 72,5 % масс., использующуюся в качестве жидких удобрений-подкормок [180] в процессе нейтрализации щелочных растворов при промывке либо непосредственным внесением её в реакционную смесь. Аналогично, при получении минеральных почвенных добавок кислотным гидролизом возможно внесение ортофосфорной кислоты в незначительных количествах на завершающих этапах деструкции. Также возможно внесение фосфоритной муки [83, 113] либо в процессе нейтрализации совместно с гидроксидом калия, либо при непосредственном применении при мелиорации почв в виде дополнительной подкормки. Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на введение дополнительного источника фосфора.

Кроме того, полученные составы минеральных почвенных добавок сравниваются с ГОСТ Р 54651-2011, как ближайший аналог, и по своей сути не являются готовыми органическими удобрениями из осадков сточных вод, представляя собой аналог минеральных удобрений.

Класс опасности полученных минеральных добавок устанавливался расчетным методом исходя из данных химического состава с учетом требований ГОСТ Р 54534-2011 к IV к.о. и V к.о для окружающей среды. Расчетным методом с использованием программного обеспечения Интеграл «Расчёт класса опасности» (версия 5.0) для всех полученных составов установлен V класс опасности, требующий подтверждения биотестированием, однако в силу невозможности проведения биотестирования по Методике [148] за счет сильного окрашивания водных вытяжек, класс опасности минеральных почвенных добавок принят по ближайшему объекту аналогу – осадку нейтрализации известковым молоком кислых стоков производства порохов (код ФККО: 3 18 311 71 39 4 [156]). Кроме того, аналогичным химическим составом отличаются и удобрения минеральные азотные, утратившие потребительские свойства (код ФККО, 1 14 111 11 49 4 [156]), также относящиеся к IV классу опасности для окружающей среды.

Расчет дозы внесения минеральных почвенных добавок производился исходя из содержания тяжёлых металлов в полученных составах на основании ГОСТ Р 54651-2011 [55], так как НЦСО представляют собой осадки сооружений механической очистки предприятий, и сравнивалось с нормируемыми показателями по содержанию токсичных элементов путём расчета коэффициентов контрастности относительно указанных норм [133, 136] (таблица 3.12). Такой подход обоснован более жесткими требованиями ГОСТ Р 54651-2011 относительно ГОСТ Р 54534-2011.

Указанные требования разделены по двум группам удобрений [55]. Удобрения группы I: удобрения на основе осадков сточных вод, используемые для выращивания технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур, в личном подсобном хозяйстве при выращивании рассады овощных и цветочных культур.

Удобрения группы II: удобрения на основе осадков сточных вод, используемые под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации полигонов ТКО.

Таблица 3.12 – Коэффициенты контрастности относительно установленных норм содержания токсичных элементов по ГОСТ Р 54651-2011 [составлено автором]

Состав №	Группа удобрения по ГОСТ	Кк элемента относительно норм				
		Кк(Pb)	Кк(Zn)	Кк(Cu)	Кк(Ni)	Кк(Cr)
Состав 1	Для I группы	8,71	0,24	0,86	-	1,49
	Для II группы	4,53	0,03	0,15	-	0,27
Состав 2	Для I группы	10,43	0,18	0,78	-	2,11
	Для II группы	5,42	0,02	0,14	-	0,38
Состав 3	Для I группы	24,02	0,9	4,14	1,01	2,82
	Для II группы	12,49	0,11	0,73	0,4	0,51
Состав 4	Для I группы	15,32	0,6	2,14	0,54	1,37
	Для II группы	7,97	0,08	0,38	0,21	0,25
Состав 5	Для I группы	13,88	0,21	1,72	-	1,89
	Для II группы	7,22	0,03	0,3	-	0,34
Состав 6	Для I группы	14,76	0,2	1,74	0,68	1,79
	Для II группы	7,67	0,02	0,31	0,27	0,32
Состав 7	Для I группы	15,77	0,92	4,27	0,7	3,75
	Для II группы	8,2	0,12	0,75	0,28	0,68

Продолжение таблицы 3.12

Состав 8	Для I группы	16,46	-	0,28	-	1,3
	Для II группы	8,56	-	0,05	-	0,23
Состав 9	Для I группы	15,52	-	0,23	-	0,87
	Для II группы	8,07	-	0,04	-	0,16
Состав 10	Для I группы	24,72	0,92	4,39	1,13	3,00
	Для II группы	12,86	0,12	0,77	0,45	0,54
Состав 11	Для I группы	14,23	0,23	2,23	-	2,02
	Для II группы	7,40	0,03	0,39	-	0,36
Норма для удобрений		Валовое содержание элемента, мг/кг				
		Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
I группы*		130,00	220,00	132,00	80,00	90,00
II группы*		250,00	1750,00	750,00	200,00	500,00

Из полученных результатов расчета можно сделать вывод о том, что основным лимитирующим внесение в почвы компонентом (тяжёлым металлом) является свинец, содержания которого больше других превышают установленные ГОСТ Р 54651-2011 нормы в (4,53-27,72) раз, на основании чего дальнейшие расчеты по дозе внесения и поступления тяжёлых металлов рассчитываются только по свинцу. Этот факт также обуславливает наиболее целесообразное и безопасное использование разработанных минеральных добавок в качестве удобрений II группы для целей лесного и коммунального хозяйства, цветоводства и рекультивации.

При внесении полученных составов минеральных добавок в почву необходимо выполнение условия, при котором содержание тяжёлых металлов в пахотном слое не должно превышать допустимых значений (формула 3.24):

$$\Phi + D_{\text{доп}} \leq \text{ПДК (ОДК)}, \quad (3.24)$$

где Φ – фоновое содержание элемента (тяжёлого металла) в почве, мг/кг;

$D_{\text{доп}}$ – дополнительное поступление элемента (тяжёлого металла) в пахотный слой с вносимым удобрением, мг/кг, определяемое по формуле 3.25:

$$D_{\text{доп}} = (0,8 \cdot \text{ПДК(ОДК)} - \Phi) \cdot M, \quad (3.25)$$

где 0,8 – поправочный коэффициент, вводящийся для снижения нормативного поступления элемента (тяжёлого металла) в почву на 20%;

M – масса пахотного слоя почвы в пересчете на сухое вещество (принимается за среднее число, равное 3000 т/га);

Средняя доза внесения полученных составов минеральных почвенных добавок с учетом ежегодного внесения определяется по формуле 3.26:

$$D_{\text{ср}} = \frac{D_{\text{доп}}}{T \cdot C} \quad (3.26)$$

где T – максимальный общий срок внесения минеральной почвенной добавки (удобрения) на один и тот же участок, годы (в указанном расчете принятый за 1 год при единовременном внесении, а также 5 лет с учетом средней продолжительности биологического этапа рекультивации нарушенных земель);

C – валовое содержание тяжелого металла в минеральной добавке (удобрении), мг/кг.

Полученные результаты расчетов максимально возможной дозы внесения полученных минеральных почвенных добавок относительно свинца представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Расчетные дозы однократного и пятикратного внесения составов минеральных добавок с учетом содержания тяжелых металлов

Состав, №	Допустимая доза внесения относительно свинца ($D_{\text{ср}}$, т/га)		Доза внесения общего азота с минеральной почвенной добавкой, т/га	
	Однократное внесение	В течение 5 лет	Однократное внесение	В течение 5 лет
1	97,82	19,56	9,70	1,94
2	81,69	16,34	9,08	1,82
3	35,47	7,09	1,70	0,34
4	55,59	11,12	1,41	0,28
5	61,38	12,28	0,91	0,18
6	57,73	11,55	0,66	0,13
7	54,04	10,81	4,04	0,81
8	51,74	10,35	1,90	0,38
9	54,90	10,98	3,94	0,78
10	34,45	6,89	1,69	0,33
11	59,85	11,97	1,02	0,20

По рассчитанным допустимым дозам внесения относительно свинца для ежегодного в течение 5 лет была произведена оценка эффективности разработанных минеральных почвенных добавок классическим методом учета биомассы наземной части растений в период экспоненциального роста через 14 и 28 дней после прорастания [142].

Состав травосмеси выбран исходя из предлагаемого использования минеральных почвенных добавок, как удобрений II (примечания таблицы 3.13), с наиболее

предпочтительными направлениями использования в целях рекультивации нарушенных земель (в т.ч. объектов минерально-сырьевого комплекса) [56, 133] и благоустройства территории с учетом высокой скорости роста и формирования растительного покрова в районах предполагаемого использования минеральных добавок, где распространены почвы подзолистого типа, а территория относится к природной зоны тайги [12, 73, 176]. Таким характеристикам удовлетворила травосмесь, состоящая из овсяницы луговой (*Festuca pratensis*, 40%), райграса однолетнего (*Lolium multiflorum*, 35%), райграса пастбищного (*Lolium perenne*, 20%) и мятлика лугового (*Poa pratensis*, 5%).

Минеральные добавки вносились по рассчитанным дозам внесения в модельную почву подзолистого типа, отобранную в районе расположения предприятия вне зоны техногенного воздействия. Дозы внесения добавок были пересчитаны на модельную площадь выращивания травосмеси (перфорированные пластиковые контейнеры размером 12,3х16,5 см). Эксперимент проводился с повторностью опыта равной 2 в постоянных микроклиматических условиях (температура $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ и влажность $(60,0 \pm 0,3)\%$) с равномерным поливом для поддержания необходимых условий влажности почвенно-растительных моделей равной $(60,0 \pm 0,3)\%$, контролируемым по массе пластиковых контейнеров (вегетационных сосудов). Фоновая модель была представлена вегетационными сосудами, где внесение минеральных почвенных добавок не производилось [136].

Прорастание 50% семян травосмеси в каждой из изучаемых моделей произошло на 3 сутки эксперимента, на 14 и 28 сутки с момента произрастания производился срез и взвешивание наземной биомассы растений, далее полученные средние значения биомасс одинаковых вегетационных сосудов сравнивались со значениями для параллельных фоновых моделей путём расчета процентного соотношения (таблица 3.14, рисунок 3.15). Прирост биомассы фоновой модели составил 4,6129 г (14 сутки) и 3,8975 г (28 сутки).

Таблица 3.14 – Усреднённые биомассы наземной части растений вегетационных сосудов на 14 и 28 сутки опыта в сравнении с фоновой моделью [составлено автором]

Модель с внесенным составом	14 сутки		28 сутки	
	Состав №	Биомасса, г Соотношение к фоновой модели, %	Биомасса, г Соотношение к фоновой модели, %	Биомасса, г Соотношение к фоновой модели, %
1	4,5947	99,61	3,9018	100,11
2	4,6432	100,66	3,9564	101,51

Продолжение таблицы 3.14

3	5,8346	126,48	4,8633	124,78
4	5,4968	119,16	4,6552	119,44
5	5,97	129,42	5,0071	128,47
6	4,6213	100,1	3,8702	99,3
7	5,5536	120,39	4,5874	117,7
8	6,2137	134,7	5,1408	131,9
9	4,5487	98,61	3,9821	102,17
10	5,1111	121,64	4,633	118,87
11	5,5847	121,07	4,6618	119,61
Примечание – Точность $\pm 0,0005$ грамм по диапазону измерений весов Ohaus Pioneer PA214C				

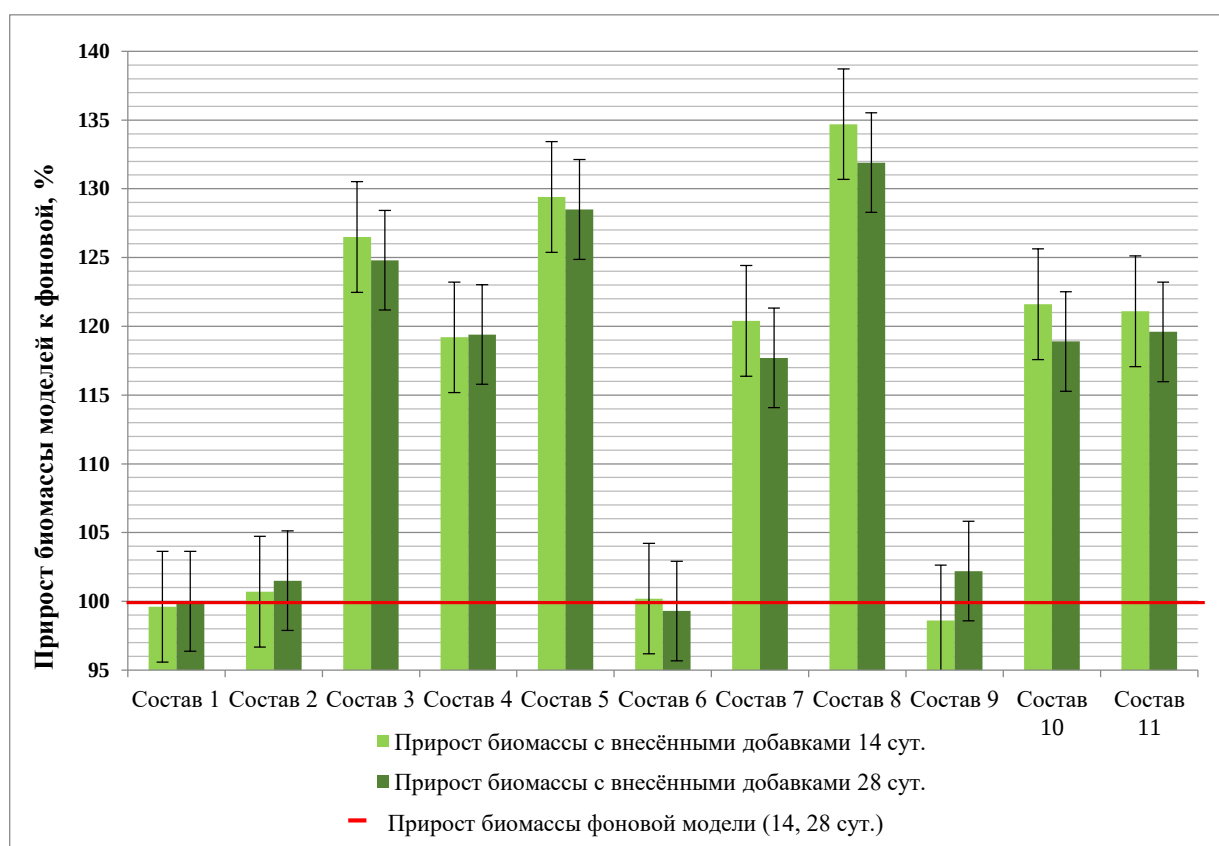


Рисунок 3.15 – Сравнение прироста биомассы моделей почвенно-растительных комплексов в сравнении с фоновой моделью (красная линия на рисунке) [составлено автором]

По результатам оценки эффективности прироста биомассы на 14 и 28 сутки для полученных составов минеральных почвенных добавок можно сделать вывод о том, что составы №3, №4, №5, №7, №8, №10 и №11 обеспечивают значительный прирост наземной части растений, во многом превышающим пределы погрешности измерений и могут

представлять собой готовый товарный продукт. Составы №1 и №6 показали меньшую эффективность на 14 и 28 сутки, модели с составом № 9 показали незначительный прирост биомассы только на 28 сутки, состав № 2 незначительно улучшает показатель прироста биомассы.

Вероятнее всего, для составов №1 и №2 это связано с избыточным поступлением азота (1,94 т/га и 1,82 т/га соответственно) при внесении максимальной возможной дозы, исходя из содержаний свинца, что косвенно подтверждалось более контрастной зелёной окраской травы в вегетационных сосудах. Для состава №6 необходима корректировка дозы внесения относительно калия за счет максимального его содержания (22,39% масс.) среди всех полученных составов. Тем не менее, составы не вызывают угнетение развития растений, а с учетом корректировки доз относительно содержаний азота и калия для указанных составов существует возможность их применения в качестве товарных продуктов не исключается.

Таким образом, базируясь на вышеизложенных результатах экспериментальной части, можно сделать вывод об эффективном направлении утилизации НЦСО с получением товарного продукта в виде минеральных почвенных добавок, которые могут быть использованы в качестве источника минеральных питательных веществ (азота, калия и кальция) – т.е. согласно [141] минерального мелиоранта. При этом в соответствие с глоссарием ГОСТ 20432-83 «Удобрения. Термины и определения» [36] полученные составы минеральных добавок можно отнести (без учета требований к содержанию тяжелых металлов) к комплексным минеральным удобрениям, за счет содержания не менее двух главных питательных элементов (азота и калия), следовательно, полученные минеральные мелиоранты могут быть определены, как комплексные минеральные почвенные добавки.

А в соответствие с ГОСТ EN 13535-2013 [45] все минеральные добавки могут классифицироваться, как простые азотные удобрения, т.е. азотные минеральные добавки, а часть полученных составов может классифицироваться, как сложные НК-удобрения, т.е. сложные НК-минеральные добавки.

Принципиальная схема получения комплексных минеральных добавок из НЦСО химической промышленности представлена на рисунке 3.16.

При равной эффективности составов минеральных почвенных добавок наиболее предпочтительным можно выбрать вариант с использованием в качестве реагентов деструкторов гидроксид калия или серную кислоту. Применение гидроксида аммония при получении минеральных добавок эффективно, тем не менее, при его применении возникает необходимость использования герметичного оборудования или средств индивидуальной защиты работников из-за резкого характерного запаха на этапах подготовки реагентов и проведения деструкции НЦСО. Использование гидроксида натрия также не является

приоритетным вариантом только с точки зрения выходных параметров получаемых минеральных добавок, однако не исключается.



Рисунок 3.16 – Принципиальная схема получения комплексных минеральных почвенных добавок [составлено автором]

На основании вышеизложенного приоритетной схемой получения комплексных минеральных добавок становится деструкция НЦСО, во-первых, растворами гидроксида калия концентрацией (5,0-15,0)% масс с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной кислотой концентрацией 72,5% масс., а, во-вторых, растворами серной кислоты (30,0-40,0)% масс. с последующей нейтрализацией реакционной массы раствором гидроксида калия или кристаллическим гидроксидом калия. Приоритетным для снижения объёмов реакционной смеси далее рассматривается использование гранулированного гидроксида калия.

Тем не менее, при обеспечении утилизации НЦСО, заключающемся в деструкции НЦ и ЭМ, а также снижения класса опасности с III до IV (НЦСО в сравнении с получающимся осадком), и получении товарного продукта с возможностью корректировки дозы внесения при повышенной концентрации тяжёлых металлов нельзя не отметить недостатком способа необходимость сброса фильтрата после обезвреживания минеральных почвенных добавок, что увеличивает расход сточных вод и нагрузку на очистные сооружения (т.ч. затраты на очистку стоков). Кроме того, фильтрат будет отличаться потенциально повышенным содержанием тяжёлых металлов.

Таким образом по совокупности экономических и экологических причин перспективным становится использование минеральных почвенных добавок в качестве составляющей органоминеральных мелиорантов, где внесение органической компоненты приведёт к снижению концентрации тяжёлых металлов в получаемом субстрате до требований нормативной документации.

3.3 Получение комплексного органоминерального мелиоранта с использованием отходов животноводства – навоза бесподстильного

Использование комплексных минеральных почвенных добавок возможно в качестве источника минеральных питательных веществ, к главным в полученных составах минеральных добавок относятся азот, калий и кальций (а также фосфор при условии его использования при нейтрализации реакционной смеси). При этом достигается значительный эффект по приросту биомассы, однако, пункт 3.2 описывает такое использование (как минеральную добавку) на естественных почвах, имеющих в своём составе органическое вещество гумусового горизонта, в то время как на территориях бедных органическим веществом или где оно отсутствует (техногенно-нарушенные земли промышленного назначения, в т.ч. объектов минерально-сырьевого комплекса, техногенные пустоши и т.д.), формирование устойчивого почвенно-растительного покрова будет осложнено и отличаться замедленным темпом, в особенности при биологическом этапе рекультивационных работ.

Органическое вещество обеспечивает ускорение формирования почвенно-растительных комплексов антропогенного происхождения, влияя на агрохимические свойства (структура, химический состав, водный режим и т.д.) [143, 202] и обеспечивая растениям и микроорганизмам благоприятную среду обитания, тем самым формируя искусственный почвогрунт [137]. Таким образом, для обеспечения увеличения эффективности получаемых минеральных добавок и повышения эффективности их использования при рекультивации существует необходимость внесения органического вещества с получением комплексного органоминерального мелиоранта.

3.3.1 Обоснование и выбор органической компоненты комплексного органоминерального мелиоранта

В качестве органической составляющей разрабатываемых мелиорантов могут быть использованы торф и сапропели, обеспечивающие субстраты гуминовыми веществами (до 50,0% масс. в торфе), фульфовыми кислотами, аминокислотами и сахарами, содержат полный набор элементов питания и микроэлементов, отличающиеся дешевизной и доступностью в силу значительных запасов на территории РФ (в т.ч. в районах расположения предприятий где образуется НЦСО) в особенности при совместном использовании, а также при добавлении минеральных удобрений [6, 88, 101, 138]; осадки сточных вод коммунального хозяйства и отходы выгребных ям, имеющие в своём составе богатую микрофлору и отличающиеся повышенным содержанием органического углерода, а также основных питательных веществ (азота, фосфор, калий) [17, 77, 202], отходы животноводства [173, 179, 183], а также шлам-лигнин [6, 77, 101, 141, 143].

Тем не менее, при всех преимуществах использование каждого из органических компонентов имеет ряд ограничений по применению. Органическая составляющая торфа с учетом кислой и слабокислой реакции среды может быть устойчива к микробиологическому разложению, таким образом, замедляя минерализацию органического азота, кроме того, существует необходимость перевода гуминовых веществ в легко усваиваемые водорастворимые формы путём его переработки химическими и механическими методами [138], для активации биологических процессов – введения биопрепаратов, а также нейтрализации кислой реакции среды [182].

Главным недостатком использования сапропелей является необходимость их предварительного обезвоживания, сопровождающееся со снижением их эффективности, что приводит к необходимости подбора параметров исходя из их химического и компонентного составов. Кроме того, регионы добычи сапропелей сильно дифференцированы по территории нашей страны, а указанное полезное ископаемое, главным образом, используются в наукоёмких отраслях промышленности [62].

Возможности применения осадков сточных вод коммунального хозяйства и отходов выгребных ям в нашем случае ограничены высокими содержаниями токсичных элементов (в т.ч. тяжелых металлов) и непостоянством химического состава, а также необходимостью обезвоживания и предварительной подготовки [17, 143]. С учетом превышения содержания некоторых тяжёлых металлов в полученных минеральных добавках и реакционной смеси (таблица 3.12) использование такого вида «сырья» не представляется возможным. Использование шлам-лигнина также осложнено повышенным содержанием ТМ (в частности цинка и меди) [224].

Использование навозных масс ограничено дозировками внесения относительно азота, свежие навозные массы могут пагубно влиять на растения за счет высоко содержания аммонийной формы азота. Кроме того, химический состав навозных масс значительно зависит от кормового рациона и племенного состава, различаясь по отраслям животноводства, и отличается крайней неоднородностью и повышенной влажностью. Важной особенностью аналогичной использованию осадков сточных вод коммунального хозяйства являются санитарно-эпидемиологические требования к предлагаемому сырью [52, 179, 183]. Тем не менее, именно применение навоза в комплексе с минеральными удобрениями оказывает положительное влияние на воспроизводство и поддержание стабильного уровня органического вещества в виде органического углерода [172]. Также их главным преимуществом служит дешевизна и большие объёмы образования вблизи крупных селитебных агломераций, где располагаются рассматриваемые предприятия отрасли.

Таким образом, среди перечисленных вариантов органической основы для мелиоранта при сравнении недостатков и преимуществ по ряду факторов целесообразным становится использование отходов животноводства – навоза.

3.3.2 Расчет оптимальных соотношений органического углерода к минеральному азоту при формировании состава мелиоранта

Для эффективности формирования почвенно-растительного комплекса при использовании органоминерального мелиоранта по разным оценкам исследователей требуется соотношение органического углерода к азоту на уровне $(11 \div 17)$, характерному для естественных почв [81], при оптимуме для почвенных микроорганизмов 20 ± 4 при (разбросе среднем разбросе значений от 2 до 24 [174]) или не менее $20 \div 25$ при процессах компостирования [75]. Следовательно, был проведён расчет требуемого соотношения внесения органического компонента к минеральным почвенным добавкам. Пороговым соотношением органического углерода к азоту было принято минимальное, характерное для естественных почв и равное 11 согласно [75].

В качестве органической компоненты были выбраны бесподстильных конский навоз и бесподстильный навоз крупного рогатого скота (далее – КРС), отобранный на объектах животноводства, имеющих документы соответствия и удовлетворяющих требованиям токсикологических, ветеринарно-санитарных и гигиенических норм по ГОСТ 33830-2016 [43], на основании чего определение указанных характеристик не проводилось. Отобранные пробы отходов животноводства (по ГОСТ 26712-85 [38]) были доставлены в Научный центр «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета для дальнейшего исследования химического состава (содержание органического углерода, азота, зольности, влажности) согласно нормативно документации для удобрений на основе отходов животноводства.

Влажность определена по ГОСТ 26713-85 [39] в сушильном шкафу (рисунок 3.17) при высушивании в течение 5 часов при температуре $(105,0 \div 110,0)^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением в эксикаторе и взвешивании и составила для конского навоза $(85,4 \pm 0,9)\%$ масс. и $(63,1 \pm 0,8)\%$ масс. для навоза КРС.



Рисунок 3.17 – Определение влажности отходов животноводства (процесс загрузки фарфоровых чашек в сушильный шкаф) [составлено автором]

Определение органического вещества в пересчете на углерод осуществлено термогравиметрическим методом с использованием муфельной печи Nabertherm LT 15/11 при температуре 800°C по ГОСТ 27980-88 [42] с последующим остыванием в эксикаторе и взвешивании (рисунок 3.18). Результаты проведения анализа и содержание органического углерода ($C_{орг.}$) на абсолютно сухое состояние представлено в таблице 3.16, погрешности приняты в соответствии с ГОСТ 27980-88 [42].



Рисунок 3.18 – Определение органического вещества (процесс извлечение навоза из эксикатора перед взвешиванием) [составлено автором]

Таблица 3.15 – Результаты определения органического углерода отобранных отходов животноводства [составлено автором]

Навоз	КРС				
Тигль, №	1	2	3	4	5
Масса тигля, г	41,9838	39,9408	40,7389	36,7847	46,039
Навеска, г	3,0017	3,0034	3,0002	3,0015	3,0001
Масса золы и тигля, г	42,9331	40,9042	41,6374	37,7281	46,9421
Массовая доля золы, %	31,6	32,1	29,9	31,4	30,1
Массовая доля золы, %	31,0±0,5				
Массовая доля $C_{орг.}$, %	34,2	34,0	35,0	34,3	34,9
Массовая доля $C_{орг.}$, %	34,5±0,5				
Навоз	Конский				
Тигль, №	6	7	8	10	11
Масса тигля, г	39,5853	50,735	45,913	40,4661	41,0253
Навеска, г	3,0007	3,0006	3,0004	3,0004	3,0010
Масса золы и тигля, г	40,0373	51,1898	46,3655	40,9165	41,4807
Массовая доля золы, %	15,1	15,2	15,1	15,0	15,2
Массовая доля золы, %	15,1±0,1				
Массовая доля $C_{орг.}$, %	42,5	42,4	42,5	42,5	42,4
Массовая доля $C_{орг.}$, %	42,5±0,5				

Определение общего азота осуществлено с использованием элементного анализатора LECO CNH-628S аналогично п.п. 2.3.2 в соответствии с технической документацией оборудования по серии параллельных испытаний. Содержание общего азота в навозе КРС

составило $(1,25 \pm 0,06)\%$ масс., в конском навозе – $(1,84 \pm 0,04)\%$ масс. (погрешности измерения приняты согласно метрологическим характеристикам оборудования).

Внесение органической составляющей к минеральным добавкам возможно осуществить по двум вариантам:

1) Смешение высушенной готовой минеральной почвенной добавки (исходя из содержания общего азота в конкретном составе минерального мелиоранта), в качестве приоритетных выбраны составы №5, №6, №11 (деструктор НЦСО – гидроксид калия), а также №8 и №9 (деструктор НЦСО – серная кислота).

2) Смешение твёрдо-жидкой реакционной массы без разделения на твердую и жидкую части, что обеспечивает исключение потери части азота, содержащейся в жидкой фазе в виде водорастворимых форм (NO_2^- и NO_3^-).

Расчет необходимого количества внесения органической составляющей производился для первого варианта представлен в таблице 3.16, для второго – в таблице 3.17 в расчете на абсолютно сухое состояние. Расчет количества общего азота в предполагаемых мелиорантах по первому варианту производился по формуле 3.27:

$$N_{\text{мелиорант}} = \frac{(N_{\text{мин добавки}} + m_{\text{навоза}} \cdot N_{\text{навоз}})}{m_{\text{мин доб}} + m_{\text{навоза}}} \cdot 100\%, \quad (3.27)$$

где $N_{\text{мин добавки}}$ – массовое содержание общего азота в минеральной почвенной добавке, доли ед.;

$N_{\text{навоз}}$ – массовое содержание общего азота в навозе, доли ед.;

$m_{\text{мин добавки}}$ – масса минеральной почвенной добавки, г;

$m_{\text{навоза}}$ – масса навоза, добавляемая для формирования мелиоранта, г;

С условием отсутствия в минеральных почвенных добавках и реакционной смеси органического углерода за счет применения растворов щелочей и кислот, разрушающих органическое вещество, количество органического углерода принималось равным количеству органического углерода в навозе, исходя из добавляемой массы навоза.

Таблица 3.16 – Результаты расчета соотношений готовых минеральных почвенных добавок к органической составляющей необходимых для достижения оптимального диапазона C/N в пересчете на абсолютно сухое состояние [составлено автором]

Соотношение минеральная добавка к навозу	Органический компонент – навоз КРС			Органический компонент – конский навоз		
	N, %	C, %	C/N	N, %	C, %	C/N
Минеральная почвенная добавка № 11 (КОН 5% масс.)						
1:0,5	1,55	17,25	11,13	1,75	21,25	12,17
1:1	1,48	34,50	23,39	1,77	42,50	24,01
1:1,5	1,43	51,75	36,19	1,78	63,75	35,73
1:2	1,40	69,00	49,29	1,79	85,00	47,40

Продолжение таблицы 3.16

1:2,5	1,38	86,25	62,56	1,80	106,25	59,03
1:3	1,36	103,50	75,96	1,81	127,50	70,64
Минеральная почвенная добавка № 5 (KOH 10% масс.)						
1:0,5	1,40	17,25	12,29	1,60	21,25	13,28
1:1	1,37	34,50	25,27	1,66	42,50	25,60
1:1,5	1,34	51,75	38,56	1,70	63,75	37,59
1:2	1,33	69,00	52,01	1,72	85,00	49,42
1:2,5	1,32	86,25	65,55	1,74	106,25	61,16
1:3	1,31	103,50	79,16	1,75	127,50	72,86
Минеральная почвенная добавка № 6 (KOH 15% масс.)						
1:0,5	1,18	17,25	14,58	1,38	21,25	15,40
1:1	1,20	34,50	28,75	1,50	42,50	28,43
1:1,5	1,21	51,75	42,77	1,56	63,75	40,76
1:2	1,22	69,00	56,71	1,61	85,00	52,80
1:2,5	1,22	86,25	70,61	1,64	106,25	64,67
1:3	1,23	103,50	84,49	1,67	127,50	76,46
Минеральная почвенная добавка № 8 (H₂SO₄ 30% масс.)						
1:0,5	2,87	17,25	6,01	3,07	21,25	6,93
1:1	2,47	34,50	14,00	2,76	42,50	15,40
1:1,5	2,22	51,75	23,29	2,58	63,75	24,75
1:2	2,06	69,00	33,50	2,45	85,00	34,65
1:2,5	1,94	86,25	44,36	2,37	106,25	44,91
1:3	1,86	103,50	55,72	2,30	127,50	55,43
Минеральная почвенная добавка № 9 (H₂SO₄ 40% масс.)						
1:0,5	5,20	17,25	3,32	5,39	21,25	3,94
1:1	4,21	34,50	8,19	4,51	42,50	9,43
1:1,5	3,62	51,75	14,30	3,97	63,75	16,00
1:2	3,22	69,00	21,41	3,62	85,00	23,50
1:2,5	2,94	86,25	29,32	3,36	106,25	31,60
1:3	2,73	103,50	37,91	3,17	127,50	40,19

Таким образом, в зависимости от содержания общего азота в минеральных добавках минимальное теоретическое соотношение массы органической компоненты для указанных минеральных добавок составляет (0,5÷1,5) раз, тем не менее, пороговые соотношение равные 0,5 от массы минеральной добавки не позволят снизить концентрацию тяжёлых металлов до нормативных требований.

Расчет количества общего азота в предполагаемых мелиорантах по второму варианту производился по формуле 3.28:

$$N_{\text{мелиорант}} = \frac{(m_{\text{реакционной смеси}} \cdot N_{\text{реакционной смеси}} + m_{\text{навоза}} \cdot N_{\text{навоз}})}{m_{\text{реакционной смеси}} + m_{\text{навоза}}} \cdot 100\%, \quad (3.28)$$

где $N_{\text{реакционной смеси}}$ — массовое содержание общего азота в реакционной смеси (раствор-деструктор и НЦСО), доли ед. (формула 3.29);

$N_{\text{навоз}}$ — массовое содержание общего азота в навозе, доли ед.;

$m_{\text{реакционной смеси}}$ — масса реакционной смеси (формула 3.30), г;

$m_{\text{навоза}}$ – масса навоза, добавляемая для формирования мелиоранта, г;

$$N_{\text{реакционной смеси}} = \frac{(N_{\text{НЦСО}})}{m_{\text{реакционной смеси}}}, \quad (3.29)$$

где $N_{\text{НЦСО}}$ – массовое содержание общего азота в НЦСО, доли ед.

$$m_{\text{реакционной смеси}} = m_{\text{раствора-деструктора}} + m_{\text{НЦСО}} + m_{\text{нейтрализующего реагента}} \quad (3.30)$$

Для второго варианта расчет массы реакционной смеси производился опытным путём, исходя из необходимого количества нейтрализующего агента. Для нейтрализации реакционной массы при щелочном гидролизе НЦСО растворами гидроксида калия концентрациями (5,0; 10,0; 15,0)% масс. при массе раствора гидроксида 500,0 г использовали ортофосфорную кислоту 72,5% масс. в количествах 17,1 г; 29,5 г и 57,4 г соответственно. При нейтрализации реакционной массы после кислотного гидролиза растворами серной кислоты (30,0; 35,0)% масс. количество гранулированного гидроксида калия составила 173,0 г и 228,6 г соответственно.

Таблица 3.17 – Результаты расчета соотношений твёрдо-жидкой реакционной массы (относительно НЦСО) к органической составляющей необходимых для достижения оптимального диапазона C/N без учета потерь азота в воздушную среду [составлено автором]

Соотношение реакционная масса (НЦСО) к навозу	Органический компонент – навоз КРС			Органический компонент – конский навоз		
	N, %	C, %	C/N	N, %	C, %	C/N
Твёрдо-жидкая реакционная масса при использовании (KOH5%)						
1:0,5	1,20	11,50	9,55	1,40	14,17	10,11
1:1	1,22	17,25	14,19	1,51	21,25	14,07
1:1,5	1,22	20,70	16,93	1,58	25,50	16,17
1:2	1,23	23,00	18,74	1,62	28,33	17,48
1:2,5	1,23	24,64	20,03	1,65	30,36	18,38
Твёрдо-жидкая реакционная масса при использовании KOH 10% масс.						
1:0,5	1,19	11,50	9,66	1,39	14,17	10,22
1:1	1,21	17,25	14,32	1,50	21,25	14,17
1:1,5	1,21	20,70	17,05	1,57	25,50	16,26
1:2	1,22	23,00	18,85	1,61	28,33	17,56
1:2,5	1,22	24,64	20,13	1,65	30,36	18,45
Твёрдо-жидкая реакционная масса при использовании KOH 15% масс.						
1:0,5	1,16	1,35	9,94	1,35	14,17	10,47
1:1	1,18	1,48	14,62	1,48	21,25	14,41
1:1,5	1,19	1,55	17,34	1,55	25,50	16,47
1:2	1,20	1,60	19,11	1,60	28,33	17,75
1:2,5	1,21	1,63	20,37	1,63	30,36	18,61
Твёрдо-жидкая реакционная масса при использовании H₂SO₄ 30% масс.						
1:0,5	1,04	11,50	11,02	1,24	14,17	11,42
1:1	1,10	17,25	15,75	1,39	21,25	15,29
1:1,5	1,13	20,70	18,38	1,48	25,50	17,23
1:2	1,15	23,00	20,06	1,54	28,33	18,40
1:2,5	1,16	24,64	21,22	1,58	30,36	19,18

Продолжение таблицы 3.17

	Твёрдо-жидкая реакционная масса при использовании H_2SO_4 35% масс.					
1:0,5	1,00	11,50	11,54	1,19	14,17	11,87
1:1	1,07	17,25	16,27	1,36	21,25	15,68
1:1,5	1,10	20,70	18,85	1,45	25,50	17,56
1:2	1,13	23,00	20,47	1,52	28,33	18,68
1:2,5	1,14	24,64	21,59	1,56	30,36	19,42
Примечание - Верхнее значение концентрации серной кислоты (было 35% масс.) скорректировано (п.п. 3.3.3)						

Таким образом, теоретическое соотношение реакционной смеси с навозом составило 1:1 – для составов после щелочного гидролиза и 1:0,5 – для составов после кислотного, что с учетом потенциально высокого содержания ТМ в реакционной массе было увеличено до соотношения 1:1.

3.3.3 Получение, химический состав и агрохимические показатели комплексных органоминеральных мелиорантов

На основании вышеизложенных теоретической и экспериментальной частей получение комплексного органоминерального мелиоранта производили по схеме, представленной на рисунке 3.19. В качестве реагентов деструкторов НЦСО применялись гидроксид калия (5,0; 10,0; 15,0)% масс. и серная кислота концентрациями (30,0; 35,0)% масс. Концентрация серной кислоты была скорректирована на основании того, что состав минеральной добавки, полученной деструкцией раствором концентрацией 40,0% масс. не имел выраженного положительного эффекта при проведённом вегетационном опыте по оценке прироста биомассы, а также с целью возможного снижения будущих эксплуатационных затрат.

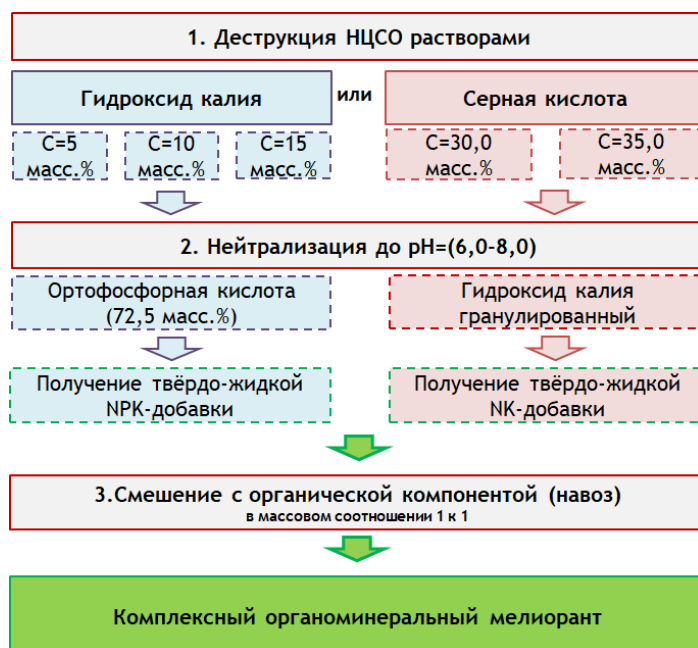


Рисунок 3.19 – Принципиальная схема получения комплексного органоминерального мелиоранта из НЦСО [составлено автором]

Получение комплексного органоминерального мелиоранта повторяет основной этап получения минеральных почвенных добавок – деструкция НЦСО реагентами. Далее для исключения потери азота жидкой фазы при разделении реакционной массы на твердую и жидкую компоненту предлагается нейтрализация среды до значений $(7,0 \div 8,5)$ ед. pH:

- 1) сильнощелочной реакционной массы – раствором ортофосфорной кислоты 72,5% масс., обеспечивающей дополнительное поступление фосфора в получаемый мелиорант;
- 2) сильнокислотной реакционной массы – гранулированным гидроксидом калия с предварительным внесением раствора ортофосфорной кислоты 72,5 % масс. в количестве равном 1,0% от общей массы реакционной смеси для обеспечения дополнительного поступления фосфора в предполагаемый мелиорант.

Таким образом, реакционная смесь представляет собой твёрдо-жидкую минеральную почвенную добавку, готовую для дальнейшей переработки.

По завершении процесса нейтрализации предлагается внесение органического компонента (навоза) прямо в реакционную массу в соотношении не менее 1,0 по массе реакционной смеси, в пересчете на естественную влажность НЦСО и абсолютно сухую массу навоза (таблица 3.17) для достижения необходимого соотношения C/N. С учетом меньшего содержания азота в навозе КРС при получении комплексного органоминерального мелиоранта использовался этот вид бесподстильного навоза. В результате смешения твёрдо-жидкой добавки (реакционной массы) и навоза были получены 5 составов потенциальных комплексных органоминеральных мелиорантов.

Определение класса опасности мелиоранта обосновывает возможность использования ГОСТ Р 54534-2011, так как является основным критерием области применения настоящего стандарта.

Первоначально класс опасности составов мелиорантов устанавливался расчетным методом, исходя из химического состава полученных агрохимикатов, по расчетным данным установлен V класс опасности для окружающей среды, что требовало подтверждение проведением биологического тестирования. Биотестирование (рисунок 3.20) проводилось согласно ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 [148] при культивировании водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) при кратностях разбавления водных вытяжек (1; 10; 100; 1000; 10000), используемых при биотестировании отходов, с использованием культиваторов KB-05 и KBM-05, а также фотоэлектроколориметра ИПС-03. Выбор указанных кратностей разбавления обусловлен тем, что основой мелиорантов является отход животноводства.

Стоит отметить, что при кратности разведения равной 1 (без разбавления) водные вытяжки мелиоранта окрашивались, что мешало определению оптической плотности суспензии. Для устранения мешающего фактора при измерении оптической плотности

суспензии с кратностью разбавления 1 после культивирования водоросли, вводилась корректировка с предварительным измерением оптической плотности пробы водной вытяжки отхода, выдержанной в аналогичных условиях, но без внесения культуры водоросли хлорелла.

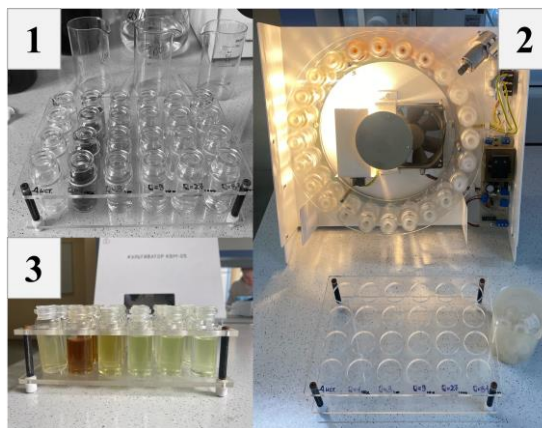


Рисунок 3.20 - Пример проведения биотестирования мелиоранта, полученного при утилизации

НЦСО раствором серной кислоты концентрацией 35,0% масс. [составлено автором], где

1 – До культивирования; 2 – Культивирование 3 – Водные вытяжки отхода после культивации

В качестве примера в таблице 3.18 приведены сводные результаты анализа для одного из составов мелиорантов. Полученные теоретические кратности разбавления водных вытяжек составов мелиорантов приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.18 – Сводная таблица результатов биотестирования на примере мелиоранта, полученного деструкцией НЦСО серной кислотой (35,0% масс.) [составлено автором]

Проба	Кратность разбавления (Кр)	Флакон, № (Повтор, №)	Оптическая плотность (D)	D _{ср}	I, %	Проверка по условию (D _{max} - D _{min}) ≤ r · 0,01 · D _{ср}	
						(D _{max} - D _{min})	r · 0,01 · D _{ср} (r=29)
Контроль	0	1 (1)	0,139	0,146	0	0,025	0,042
		2 (2)	0,161				
		3 (3)	0,136				
		4 (4)	0,148				
Исходная (1)	1 оказывает	5 (1)	0,224	0,206	-41,096	0,040	0,060
		6 (2)	0,213				
		7 (3)	0,184				
		8 (4)	0,203				
Кр10 (2)	10 не оказывает	9 (1)	0,170	0,173	-18,665	0,011	0,050
		10 (2)	0,178				
		11 (3)	0,164				
		12 (4)	0,181				

Продолжение таблицы 3.18

Кр100 (3)	100 не оказывает	13 (1)	0,126	0,119	18,665	0,015	0,034
		14 (2)	0,125				
		15 (3)	0,113				
		16 (4)	0,111				
Кр1000 (4)	1000 не оказывает	17 (1)	0,11	0,128	12,329	0,029	0,037
		18 (2)	0,138				
		19 (3)	0,109				
		20 (4)	0,155				
Кр10000 (5)	10000 не оказывает	21 (1)	0,127	0,130	11,188	0,016	0,038
		22 (2)	0,123				
		23 (3)	0,139				
		24 (4)	(0,066)				
Теоретическая кратность разбавления (ТКР)							3,162
Примечание - значение в скобках не учтено, согласно [148], как явно выпадающее							

Таблица 3.19 – Теоретические кратности разбавления составов мелиорантов [составлено автором]

Мелиорант	КОН5	КОН10	КОН15	H2SO4 30,0	H2SO4 35,0
ТКР	3,497	3,003	4,579	3,594	3,162

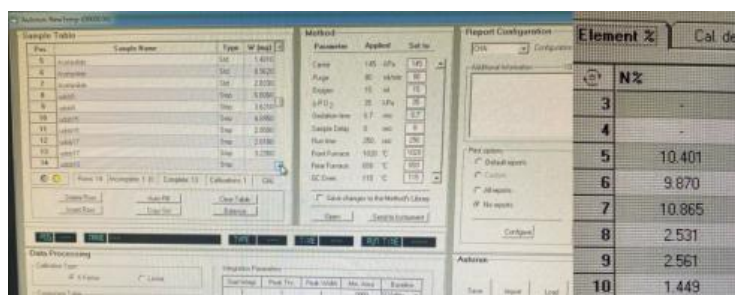
По результатам биотестирования теоретическая кратность разбавления для полученных составов мелиорантов находится в диапазоне (1÷100), что согласно критериям, утверждённым приказом Минприроды России от 04.12.2014 №536 [155] устанавливает IV класс опасности мелиорантов для окружающей среды (V к.о. для составов не подтвердился). Таким образом, полученные составы мелиорантов полностью попадают в область применения ГОСТ Р 54534-2011 [54].

С учетом области применения указанного ГОСТа [54] и предполагаемого преимущественного направления использования составов в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных земель (в т.ч. объектов минерально-сырьевого комплекса) и оценка агрохимических показателей проводилась на основании требований ГОСТ Р 54534-2011 (таблица 3.20), а также дополнительно ГОСТ Р 54651-2011 (таблица 3.21) и их определения для каждого из составов мелиорантов.

Массовые доли сухого вещества и золы определены по ГОСТ 26713-85 [39] и ГОСТ 26714-85 [40] соответственно с использованием термогравиметрического анализатора LECO TGA 701 (погрешности приняты по метрологическим характеристикам оборудования). Химическое потребление кислорода определено по ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005 с использованием портативного спектрофотометра Hach-Lange DR1900 фотометрическим методом для солевых вытяжек (приготовлены по ГОСТ 26483-85 [37]). Биологическое потребление кислорода за 5 суток (далее – БПК 5) было рассчитано согласно РД-АПК 1.10.15.02-17 [157] для бесподстилочного навоза, исходя из полученных значений ХПК.

Валовые содержания элементов (Cr, Pb, Cd, Ni, Cu, Zn), общего фосфора и общего калия определены с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000 и атомно-эмиссионного спектрометра в Shimadzu ICPE-9000 соответствие с технической документацией оборудования по М-МВИ 80-2008 [110]. Пробоподготовка для извлечения указанных элементов производилась методом мокрой минерализации ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 [146] аналогично п.п. 2.3.2 с использованием системы микроволнового разложения Multiwave 3000. Определение ртути проводилось по ПНД Ф 16.2.2:2.3.25-02 [147] с использованием универсального ртутеметрического комплекса УКР-1 МЦ.

Общий азот определён с использованием элементного анализатора EuroEA 3000 (рисунок 3.21) доступ к которому и возможность измерений были любезно предоставлены лабораторией геохимии окружающей среды РГПУ им. А.И.Герцена. Пробоподготовка заключалась в сушке образцов в сушильном шкафу при $(105,0 \div 110,0)^\circ\text{C}$ с последующим измельчением в фарфоровой ступке. В качестве стандартного образца использовался ацетанилид (N-фенилацетамид), погрешность принята согласно метрологическим характеристикам анализатора.



3.21 – Окно программы при измерении азота анализатором EuroEA 3000 [составлено автором]

Определение органического вещества в пересчете на углерод осуществлено термогравиметрическим методом по ГОСТ 27980-88 [42] с использованием термогравиметрического анализатора LECO TGA 701 (погрешность измерений принята по метрологическим характеристикам диапазона измерений оборудования).

Таблица 3.20 – Сравнение агрохимических и токсикологических свойств полученных комплексных минеральных мелиорантов с ГОСТ Р 54534-2011 [составлено автором]

ГОСТ Р 54534-2011 Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель			Способ получения мелиоранта				
Наименование показателя	Техническая рекультивация	Биологическая рекультивация	КОН5	КОН10	КОН15	H ₂ SO ₄ 30,0	H ₂ SO ₄ 35,0
Класс опасности	IV, V	IV, V	IV (установлен биотестированием)				

Продолжение таблицы 3.20

Сухое вещество, %, не менее	45,0	35,0	28,8±0,7	27,9±0,7	25,8±0,7	34,4±0,7	29,3±0,7
Доля золы, %, не менее	65,0	65,0÷85,0	40,1±0,7	46,1±0,7	55,3±0,7	58,3±0,7	59,3±0,7
N, %	-	0,5	2,6±0,1	2,3±0,1	1,5±0,1	2,9±0,1	2,8±0,1
P, %	-	1,5	1,3±0,4	2,2±0,6	5,5±1,6	1,5±0,5	1,5±0,5
pH солевой вытяжки	5,0÷8,5		7,5±0,1	7,7±0,1	8,3±0,1	7,4±0,1	7,1±0,1
Hg, мг/кг, не более	30,0	15,0	<0,02				
Cr, мг/кг, не более	2000,0	1000,0	45,26±13,58	43,85±13,16	35,36±10,61	20,75±6,23	17,35±5,21
Pb, мг/кг, не более	1000,0	500,0	698,59±209,58	579,06±173,72	466,37±139,91	231,79±69,54	185,79±55,74
Cd, мг/кг, не более	60,0	30,0	0,43±0,13	0,34±0,10	0,23±0,10	2,89±0,88	2,82±0,85
Ni, мг/кг, не более	800,0	400,0	22,06±6,61	18,68±5,61	15,66±4,70	9,88±2,97	9,14±2,74
Cu, мг/кг, не более	1500,0	750,0	213,83±64,15	175,71±52,71	141,81±42,54	75,95±22,78	69,58±20,87
Zn, мг/кг, не более	7000,0	3500,0	181,39±54,42	151,31±45,39	132,43±39,73	100,71±30,21	102,90±30,87
As, мг/кг, не более	40,0	20,0	1,3±0,4	1,3±0,4	1,4±0,4	6,9±2,1	5,00±1,5
ХПК, мг/дм ³ не более	700	700	429±86	387±77	323±65	295±59	302±60
БПК ₅ , мг О ₂ /дм ³ не более	500	500	51±10	46±9	39±8	35±7	36±7
Бактериологические показатели*			Отсутствие*				
**Содержание К, %			7,44±2,23	12,11±3,63	15,86±4,76	14,25±4,27	13,71±4,11
*Содержание органического углерода, %			29,9±0,7	26,9±0,7	22,4±0,7	20,4±0,7	20,8±0,7
**Соотношение C/N			11,5	11,7	14,9	13,9	13,6
**Содержание Са, %			4,19±1,26	3,36±1,01	3,13±0,94	2,67±0,80	2,55±0,76
Примечание – *Не определялись на основании документов на навоз (см. п.п. 3.3.2); **ГОСТ не устанавливает требования по содержанию калия, органического углерода и соотношению C/N, определены как дополнительные положительные характеристики							

Установлено, что составы комплексных мелиорантов удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54534-2011 для технического и биологического этапов рекультивации (за исключением

массовой доли сухого вещества и золы, что допустимо и может регулироваться добавлением инертного материала), а также дополнительно содержат калий и кальций, а соотношение органического углерода к азоту находится в диапазоне не менее 11:1 (таблица 3.20) и удовлетворяет среднему показателю почв естественного сложения, обеспечивающее их нормальное функционирование. Достижения среднего оптимального соотношения для почвенных микроорганизмов C/N равного 20 ± 4 к 1 может быть достигнуто после первого сезона вегетации при внесении мелиоранта в составе опада травянистых растений [81] при формировании устойчивого почвенно-растительного покрова.

Повышенное содержание свинца, выявленное для двух получаемых составов, превышающее норматив для биологического этапа в $(1,1 \div 1,4)$ раза, исключается при внесении инертного материала при регулировании массовой доли сухого вещества и золы. Коррекция двух составов по содержанию фосфора может быть восполнена добавлением к реакционной смеси ортофосфорной кислоты или восполнена добавлением инертного фосфоросодержащего материала.

Таблица 3.21 – Сравнение агрохимических и токсикологических свойств полученных комплексных минеральных мелиорантов с ГОСТ Р 54651-2011 [составлено автором]

ГОСТ Р 54651-2011 Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия			Способ получения мелиоранта				
Наименование показателя	Норма для:						
	группы I	группы II	КОН5	КОН10	КОН15	H ₂ SO ₄ 30,0	H ₂ SO ₄ 35,0
Pb, мг/кг, не более	130,0	250,0	698,59 ±209,58	579,06 ±173,72	466,37 ±139,91	231,79 ±69,54	185,79 ±55,74
Cd, мг/кг, не более	2,0	15,0	0,43 ±0,13	0,34 ±0,10	0,23 ±0,10	2,89 ±0,88	2,82 ±0,85
Zn, мг/кг, не более	220,0	1750,0	181,39 ±54,42	151,31 ±45,39	132,43 ±39,73	100,71 ±30,21	102,90 ±30,87
Cu, мг/кг, не более	132,0	750,0	213,83 ±64,15	175,71 ±52,71	141,81 ±42,54	75,95 ±22,78	69,58 ±20,87
Ni, мг/кг, не более	80,0	200,0	22,06 ±6,61	18,68 ±5,61	15,66 ±4,70	9,88 ±2,97	9,14 ±2,74
Cr, мг/кг, не более	90,0	500,0	45,26 ±13,58	43,85 ±13,16	35,36 ±10,61	20,75 ±6,23	17,35 ±5,21
Hg, мг/кг, не более	2,1	7,5	<0,02				

Продолжение таблицы 3.21

As, мг/кг, не более	2,0	10,0	1,3±0,4	1,3±0,4	1,4±0,4	6,9±2,1	5,00±1,5
N _{общ} , %, не менее	0,6		2,6±0,1	2,3±0,1	1,5±0,1	2,9±0,1	2,8±0,1
P _{общ} , %, не менее	0,7		1,3±0,4	2,2±0,6	5,5±1,6	1,4±0,4	1,5±0,5
K _{общ} , %, не менее	0,1		7,44	12,11	15,86	14,25	13,71
pH солевой суспензии, ед. pH	6,0-8,0		7,5±0,1	7,7±0,1	8,3±0,1	7,4±0,1	7,1±0,1
Массовая доля влаги, %, не более	70,0		71,2±0,1	72,1±0,1	74,2±0,1	75,3±0,1	81,3±0,1
Массовая доля органического вещества на сухой продукт, %, не менее	30,0		29,9±0,7	26,9±0,7	22,4±0,7	20,4±0,7	20,8±0,7

Таким образом, комплексные органоминеральные мелиоранты удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54651-2011 по всем показателям, кроме содержания свинца и массовой доле органического вещества, также содержанию кадмия (составы H₂SO₄ 30,0 и H₂SO₄ 35,0). Тем не менее, нормативный документ устанавливает возможность применения полученных мелиорантов в качестве удобрений II группы исходя из расчета допустимой дозы внесения с учетом допустимого поступления в почву тяжелых металлов, а соотношение C:N (таблица 3.20) находится в оптимальном диапазоне значений.

Полученные составы могут быть классифицированы как комплексные органоминеральные мелиоранты по определению ГОСТ Р 34103-2017 [51], ГОСТ 20432-83 [36] и ГОСТ EN 13535-2013 [45], так как содержат в себе отходы животного происхождения и содержат минеральных не менее двух питательных элементов (в нашем случае четыре).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод и принципиальной возможности использования полученных комплексных органоминеральных мелиорантов в рамках области применения и требований ГОСТ Р 54534-2011, что в дальнейшем требует доказательства в вегетационном опыте.

3.4 Вегетационный опыт по оценке агрохимической эффективности разработанных комплексных органоминеральных мелиорантов

Оценка эффективности предлагаемых мелиорантов проводилась в вегетационном опыте с почвенными культурами для определения минерального питания растений в строго контролируемых условиях [67], где в качестве субстрата для произрастания был выбран промытый и высушенный песок с внесением необходимых доз мелиорантов.

3.4.1 Обоснование и выбор растительных культур

В качестве растительных культур были выбраны два вида растений овёс посевной (*Avena Sativa*) и мятлик луговой (*Poa pratensis*), что обосновывается рядом факторов.

Во-первых, выбор мятлика лугового обусловлен приоритетным использованием полученных мелиорантов при рекультивации и благоустройстве, аналогично п. 3.2.3, на основании ГОСТ Р 57446-2017 [56] в условиях расположения рассматриваемых предприятий химической промышленности в лесной зоне умеренного климатического пояса [12, 73, 133].

Во-вторых, овес посевной является классическим растением для проведения вегетационных опытов за счет хорошего отклика на внесение удобрений, значительным приростом биомассы и краткосрочным вегетационным периодом, а также целесообразен и эффективен на биологическом этапе рекультивации и фиторемедиации почв [16, 67, 188]. Помимо этого, указанный вид однодольных растений используется при проведении аттестованных методик для определения всхожести семян [34] и фитотоксичности почв [57].

В дополнение к вышеизложенному выбор овса посевного также обуславливается развитием направления получения нитратов целлюлозы из альтернативного целлюлозосодержащего сырья, одним из которых является овёс. Использование данной растительной культуры в качестве сырья позволяет получать высококачественные промышленные НЦ [196, 85, 213]. Таким образом, с экономической и технологической точек зрения возможен подход, при котором мелиорант из утилизированных НЦСО используют при рекультивации нарушенных земель (в т.ч. горного производства), биологический этап которой проводят с использованием овса посевного. Тем самым потенциально возможно создание замкнутого цикла взаимодействия разных отраслей промышленности, где утилизированные отходы основного производства готовой продукции используются для воспроизводства сырьевой базы основного производства.

В-третьих, проведение вегетационного опыта предполагает эксперимент с не менее чем двумя растительными культурами, при этом для оценки действия конкретного удобрения в вегетационные сосуды рекомендовано вносить семена только одного вида растений (монокультуры).

3.4.2 Подготовка к эксперименту и расчет допустимых доз внесения мелиоранта

Проведению вегетационного опыта предшествовала подготовка субстрата – песка, заключающаяся в промывке вначале водопроводной, а затем дистиллированной водой с последующей сушкой при 105,0°C, а также определение его полной влагоёмкости для расчетов необходимо количества воды на полив сосудов с целью поддержания влажности субстрата на уровне 60,0% масс.

Для постановки эксперимента был взят строительный песок (фракция 2,2 мм), просеянный через сито с размером ячеек 2,0 мм влагоёмкость которого определялась по ГОСТ 12038-84 [34] при помощи цилиндра с сетчатым дном. Вначале производилось взвешивание пустого цилиндра, далее в цилиндр помещался песок на 3/4 высоты и взвешивался повторно, после чего, цилиндр опускался, извлекался и по завершении стекания свободной воды протирался бумажным фильтром и взвешивался, далее производился пересчет влагоёмкости по разнице массы сухого и увлажнённого песка на 100 грамм песка. Так как через сетчатое дно цилиндра песок не просыпался, то определение массы цилиндра с кружком увлажнённой фильтровальной бумаги не производилось. Полная влагоёмкость составила 32,43% масс. Таким образом, для поддержания влажности в вегетационном сосуде на уровне 60,0%масс. от полной влагоёмкости требуется 19,46 см³ воды 100 грамм песка.

В качестве вегетационных сосудов (далее – вег.сосуд) были выбраны пластиковые непрозрачные перфорированные снизу горшки со следующими геометрическими параметрами: объём – 6,3 дм³; высота – 0,21 м; верхний диаметр – 0,20 м; площадь поверхности – 0,031 м². Размеры сосудов выбраны, как наиболее подходящие для нормального развития выбранных травянистых растений [67].

Расчет дозы внесения производился на основании содержания общего азота и минимальной дозировки внесения мелиоранта под однолетние травы равной 120,0 кг/га (таблица 3.22), для составов полученных способом КОН5 и КОН10, превышающих показатель по содержанию свинца в 1,1 раз, не производилась.

Таблица 3.22 – Рассчитанные минимальные дозы внесения мелиорантов [составлено автором]

Доза внесения, ед. изм.	Способ получения мелиоранта				
	КОН5	КОН10	КОН15	H ₂ SO ₄ 30,0	H ₂ SO ₄ 35,0
	на абсолютно сухое состояние				
кг/га	4687,50	5217,39	8275,86	4137,93	4285,71
кг/м ²	0,47	0,52	0,83	0,41	0,43
г/вег. сосуд	14,53	16,17	25,66	12,83	13,29
	с учетом влажности мелиоранта				
г/вег. сосуд	50,42	58,03	99,32	51,91	71,01

В качестве фоновых моделей (контроля) были приняты две вариации вегетационных сосудов (таблица 3.23). Первая – где в качестве субстрата использовался только песок без внесения мелиоранта («абсолютный контроль»), вторая – где набивка осуществлялась песком с использованием навоза КРС («относительный контроль»), исходя из аналогичной расчетной дозы внесения навоза по общему азоту (120 кг/га). Для навоза КРС дозировка составила 9600,0 кг/га или 29,76 г/вегетационный сосуд на абсолютно сухое состояние (с учетом влажности навоза 80,72 г/вег. сосуд). Использование относительного контроля обеспечивает более качественную оценку эффекта при внесении мелиорантов.

Таблица 3.23 – Схема вегетационного опыта по оценке эффективности разрабатываемых мелиорантов с нумерацией вегетационных сосудов и растительной культурой [составлено автором]

Опытная модель	№ вегетационного сосуда
<i>Avena Sativa</i>	
Фон (контроль) песок	1,2
Фон (контроль) – внесён навоз (песок+навоз)	3,4
Внесен мелиорант КОН5	7,8
Внесен мелиорант КОН10	11,12
Внесен мелиорант КОН15	15,16
Внесён мелиорант H ₂ SO ₄ 30,0	19, 23
Внесён мелиорант H ₂ SO ₄ 35,0	21, 25
<i>Poa Pratensis</i>	
Фон (контроль) песок	5, 28
Фон (контроль) – внесён навоз (песок+навоз)	6, 27
Внесен мелиорант КОН5	9, 10
Внесен мелиорант КОН10	13, 14
Внесен мелиорант КОН15	17, 18
Внесён мелиорант H ₂ SO ₄ 30	20, 24
Внесён мелиорант H ₂ SO ₄ 35	22, 26

Набивка сосудов (рисунок 3.22, 3.23) осуществлялась следующим образом:

- 1) Вегетационный сосуд взвешивался для обеспечения внесения одинаковой массы дренажа и песка (в т.ч. мелиоранта и навоза);
- 2) В вегетационный сосуд на дно укладывалась (насыпалась «горкой») масса дренажа 250,0 г в виде промытого и высушенного керамзита фракцией (5,0-10,0) мм и далее накрывалась марлевым кружком с диаметром большим, чем диаметр сосуда (0,23 мм) и перекрывалась увлажнённым песком (150 мл воды на 1 кг песка). Трубка для аэрации не использовалась, так как сосуды оборудованы дренажными отверстиями
- 3) Песок или смесь песка и мелиоранта, или навоз, исходя из варианта опыта, укладывались с некоторым уплотнением в вегетационный сосуд на высоту 0,2 м (с отступом 0,01 метра от края вегетационного сосуда). Горшки приводились к одинаковой массе, которая составила (4,95±0,1) кг.

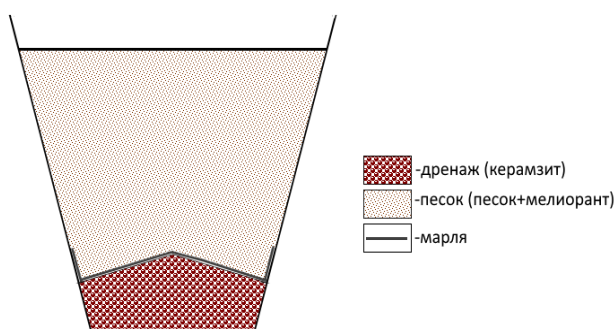


Рисунок 3.22 – Схема набивки вегетационного сосуда [составлено автором]

По завершению набивки вегетационного сосуда производилась посадка растительных культур с предварительным увлажнением субстрата вегетационных сосудов до влажности субстрата 60,0% масс.

В ходе опыта первоначально в каждый сосуд было посеяно по 50 семян *Avena Sativa* с последующим сокращением на 14 сутки до 20 шт., а на 28 сутки – до 15 (рекомендовано при объеме вегетационного сосуда объемом 6-7 дм³). *Poa Pratensis* сеяли в количестве 100 шт. и на 14 сутки сокращали до 50 шт. (по объему вегетационного сосуда объемом 6-7 дм³). Повторность опыта принята равной 2.

Вегетационный опыт проводился в фитостеллажах NL79-03-04 LD со световым периодом 16 часов и освещенностью 13 000 лк при температуре 20,0°C, влажность почвенно-растительных моделей в вегетационных сосудах поддерживали на уровне 60,0% масс. согласно расчету нормы полива, исходя из определенной влагоёмкости песка (путём периодического взвешивания сосудов и добавления необходимой массы воды). Полив осуществляли дистиллированной водой первые 14 дней, далее использовали водопроводную отстоявшуюся воду, что обусловлено негативным влиянием дистиллированной воды при длительном поливе и единоразовым внесением мелиорантов без дополнительной подкормки в течение опыта и не противоречит правилам вегетационного опыта.



Рисунок 3.23 – Набивка и посадка растений в вегетационные сосуды [составлено автором]

3.4.3 Оценка прироста биомассы наземной части растений

Оценка прироста наземной биомассы экспериментальных и фоновых сосудов производилась на 14, 28 и 61 сутки (итоговая) – для овса посевного (рисунок 3.24) и на 14 и 81 сутки (итоговая) – для мятлика лугового (рисунок 3.25), отсчет дней начинался после пророста 50% семян. Наземная часть растений срезалась на уровне выше 2 см от верхнего бокового корешка растения («корневой шейки») и взвешивалась (рисунок 3.25) сначала во влажном состоянии, а далее после сушки в сушильном шкафу при температуре $(60\div 70)$ С до воздушно сухого состояния и далее при температуре 105 С до абсолютно сухого состояния [79, 184]. Количество растений овса посевного на 14 сутки сокращено до 20 шт., а на 28 суток – до 15 (рекомендовано при выбранном объеме вегетационного сосуда). Для мятлика лугового на 14 сутки сокращено до 50 шт. (рекомендовано при выбранном объеме вегетационного сосуда).

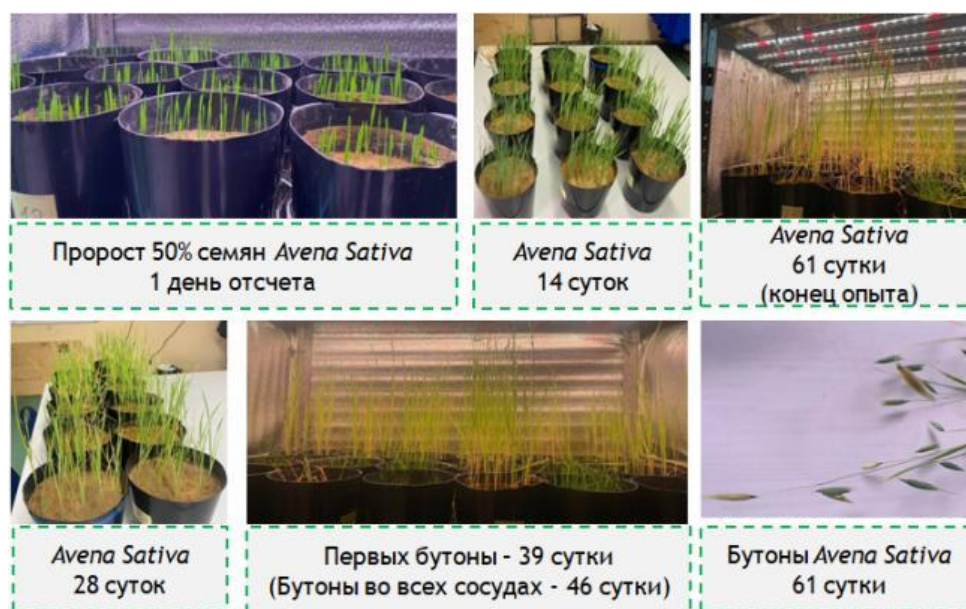


Рисунок 3.24 – Этапы вегетационного опыта с овсом посевным (*Avena Sativa*)

[составлено автором]



Рисунок 3.25 – Этапы вегетационного опыта с мятликом луговым (*Poa Pratensis*)

[составлено автором]

Полученные значения наземной части для установленных точек вегетации овса посевного представлены в таблице 3.24, для мятлика лугового – в таблице 3.25.

Таблица 3.24 – Полученные значения биомасс наземной части растений *Avena Sativa* в сравнении с фоновыми моделями [составлено автором]

Вариант модели	Масса наземной части, г/ вегетационный сосуд					
	14 суток		28 суток**		61 сутки (итог)***	
	Влажное состояние	Абсолютно сухое состояние	Влажное состояние	Абсолютно сухое состояние	Влажное состояние	Абсолютно сухое состояние
Фоновая модель (песок)	1,8995*	0,2815	0,8037	0,1572	6,2043	1,6131
	2,3099	0,3349	1,4268	0,2299	5,3925	1,4403
Среднее:	2,1047	0,3082	1,1153	0,1936	5,7984	1,5267
Фоновая модель (навоз)	3,2577	0,3525	1,6554	0,2505	11,0467	2,4516
	3,6498	0,4260	1,9164	0,267	11,4473	2,5329
Среднее:	3,4538	0,3893	1,7859	0,2588	11,2470	2,4923
КОН5	4,0591	0,4693	1,6811	0,2468	12,9931	3,1043
	4,2536	0,4550	1,6932	0,2588	14,5341	3,1546
Среднее:	4,1564	0,4622	1,6872	0,2528	13,7636	3,1295
КОН10	3,892	0,4662	1,741	0,2663	12,7173	2,7683
	4,2628	0,4429	1,677	0,2521	12,3215	2,4755
Среднее:	4,0774	0,4546	1,7090	0,2592	12,5194	2,6219
КОН15	4,7512	0,6034	0,9926	0,2054	12,8657	2,4060
	4,8670	0,6181	1,1545	0,2389	13,0692	2,4441
Среднее:	4,8091	0,6108	1,0738	0,2222	12,9675	2,4251
H ₂ SO ₄ 30	3,7266	0,4277	1,8856	0,2608	11,9021	2,7217
	3,6643	0,434	1,7744	0,277	12,0597	2,8391
Среднее:	3,6955	0,4309	1,8300	0,2689	11,9809	2,7804
H ₂ SO ₄ 35	2,8302	0,3952	1,5725	0,2614	11,8533	2,7943
	3,0189	0,4266	1,5947	0,2667	12,3596	2,6383
Среднее:	2,92455	0,4109	1,5836	0,2641	12,1065	2,7163
Примечание – *Точность $\pm 0,0005$ грамм по диапазону измерений весов Ohaus Pioneer PA214C; **Массы приведены для 5-ти растений каждого из опытных сосудов, так как на 28 сутки происходило сокращение с 20 пророщенных растений до 15; ***Массы определены для оставшихся 15-ти растений в сосуде. На конец опыта во всех вегетационных сосудах выжило по 15 растений, за исключением из сосудов с КОН10 (погибло 1 растение – осталось 14) и с КОН15 (погибло 2 растения - осталось 13).						

Таблица 3.25 – Полученные значения биомассы наземной части растений *Poa Pratensis* в сравнении с фоновыми моделями [составлено автором]

Вариант вегетационной модели	Масса наземной части, г/ вегетационный сосуд			
	14 суток		81 сутки (итог)	
	Влажное состояние	Абсолютно сухое состояние	Влажное состояние	Абсолютно сухое состояние
Фоновая модель (песок)	0,0223*	0,0063	0,1085	0,0423
	0,0286	0,0080	0,1285	0,0387

Продолжение таблицы 3.25

Среднее:	0,0255	0,0071	0,1185	0,0405
Фоновая модель (навоз)	0,044	0,0125	0,4997	0,1466
	0,0472	0,0140	0,5031	0,1404
Среднее:	0,0456	0,0132	0,5014	0,1435
КОН5	0,0812	0,0174	1,6082	0,3566
	0,1943	0,0366	2,8801	0,7654
Среднее:	0,1378	0,0174	2,2442	0,5610
КОН10	0,1407	0,0243	2,7509	0,6207
	0,1081	0,0193	3,5904	0,8448
Среднее:	0,1244	0,0243	3,1707	0,7327
КОН15	0,0786	0,0117	1,3640	0,2867
	0,0672	0,0080	1,1649	0,2787
Среднее:	0,0729	0,0108	1,2645	0,2827
H₂SO₄ 30	0,1423	0,0291	2,0191	0,5481
	0,1378	0,0283	2,0992	0,5693
Среднее:	0,1401	0,0291	2,0592	0,5587
H₂SO₄ 35	0,1059	0,0237	2,8683	0,7353
	0,0985	0,0206	3,0478	0,7391
Среднее:	0,1022	0,0237	2,9581	0,7375
Примечание – Точность $\pm 0,0005$ грамм по диапазону измерений весов Ohaus Pioneer PA214C				

Дополнительно для обоих видов растительных культур определялась всхожесть семян аналогично ГОСТ 12038-84 [34], так как условия прорастания (температура, субстрат, условия освещенности) удовлетворяют требованиям указанного ГОСТа, а также масса побегов овса посевного в воздушно-сухом состоянии (далее – ВСС) (таблица 3.26) для оценки эффекта продуктивности. Масса семян мятлика не оценивалась, так как в первый год вегетации формирование побегов отсутствует, тем не менее, в сосуде № 20 (мелиорант H₂SO₄ 30) были образованы побеги массой 0,1581 г.

Таблица 3.26 – Усреднённые дополнительные параметры, определённые в ходе вегетационного опыта [составлено автором]

Вариант вегетационной модели	Растительная культура							
	<i>Avena Sativa</i>					<i>Poa Pratensis</i>		
	Число всходов (ЧВ)	Всхожесть (Всх.), %	Средняя Всх., %	Средняя масса побегов (ВСС), г/вег. сосуд	Среднее число побегов	ЧВ	Всх., %	Средняя Всх., %
Фоновая модель (песок)	40	80	85 $\pm$ 10	0,3617**	21	59	59	54 $\pm$ 14*
	45	90				48	48	
Фоновая модель (навоз)	43	86	88 $\pm$ 9	0,7855	36	61	61	57 $\pm$ 14
	45	90				53	53	
КОН5	46	92	92 $\pm$ 8	0,7246	37	56	56	59 $\pm$ 14
	46	92				62	62	
КОН10	48	96	94 $\pm$ 7	0,4296	30	58	58	61 $\pm$ 14
	46	92				64	64	

Продолжение таблицы 3.26

КОН15	40	80	85±10	0,2431	24	63	63	57±14
	45	90				51	51	
H ₂ SO ₄ 30	47	94	93±7	1,0189	37	60	60	59±14
	46	92				57	57	
H ₂ SO ₄ 35	46	92	91±8	0,9330	33	59	59	57±14
	45	90				55	55	
Примечание – *Принята по ГОСТ 12038-84, т.к. вегетационные сосуды (каждый из двух) делились на две равные части и выборка составила (4·50) семян при учете посадки 100 шт. на сосуд; **Точность ±0,0005 грамм по диапазону измерений весов Ohaus Pioneer PA214C								

Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии фитотоксичности для разработанных составов мелиорантов по сравнению с фоновой моделью с навозом для КОН5, КОН10, H₂SO₄ 30 и H₂SO₄ 35, так как выявляется положительный эффект по всем проанализированным параметрам. Стоит отметить, что некоторые из показателей наземной части растений для мелиоранта КОН15 ниже фоновых моделей с навозом, что связано с необходимостью корректировки дозы внесения не относительно азота, а относительно калия, что планируется в дальнейшем, при этом указанные показатели для мелиоранта КОН15 значительно выше фоновых моделей с песком.

На основании полученных экспериментальных данных по средним массам наземной части на абсолютно сухое состояние относительно двух фоновых вариантов, в каждый из временных отрезков был рассчитан прирост моделей, где были внесены составы мелиорантов (таблица 3.27).

Таблица 3.27 – Прирост наземной части растений относительно фоновых моделей [составлено автором]

Вариант вегетационных моделей	Прирост наземной части растений, %				
	<i>Avena Sativa</i>			<i>Poa Pratensis</i>	
	14 сутки	28 сутки	61 сутки (Итог)	14 сутки	81 сутки (Итог)
КОН5	<u>+49,95</u> +18,73	<u>+30,61</u> -2,30	<u>+104,99</u> <u>+25,57</u>	<u>+145,11</u> +31,66	<u>+1285,76</u> <u>+290,86</u>
КОН10	<u>+47,49</u> +16,78	<u>+33,92</u> +0,17	<u>+71,74</u> <u>+5,2</u>	<u>+241,73</u> +83,56	<u>+1710,10</u> <u>+410,54</u>
КОН15	<u>+98,18</u> +52,92	<u>+14,8</u> -14,13	<u>+58,85</u> <u>-2,70</u>	<u>+38,65</u> -25,53	<u>+599,08</u> <u>+97,18</u>
H ₂ SO ₄ 30	<u>+39,80</u> +10,69	<u>+38,93</u> +3,92	<u>+82,12</u> <u>+11,56</u>	<u>+308,82</u> +119,60	<u>+1280,28</u> <u>+289,31</u>
H ₂ SO ₄ 35	<u>+33,32</u> +5,56	<u>+36,42</u> +2,05	<u>+77,92</u> <u>+8,99</u>	<u>+232,49</u> +78,59	<u>+1721,84</u> <u>+413,85</u>
Примечание - в числителе относительно фоновой модели с песком, в знаменателе – модели «песок+навоз»					

Таким образом, оценивая общий прирост биомассы в конце вегетационного опыта для овса посевного, установлен явно положительный эффект по отношению к фоновым моделям с

песком для всех составов мелиорантов, как по приросту наземной, так и корневой частей растений. Сравнение с фоновыми моделями, где использовался чистый навоз показывает положительные результаты, за исключением состава КОН15 (по приросту наземной части), что может быть связано с повышенным содержанием калия за счет процесса получения, а также необходимостью корректировки дозы внесения по данному элементу.

Полученные результаты показывают положительный эффект по обоим оцениваемым параметрам для мятлика лугового, таким образом, можно сделать вывод о необходимости предпочтительного использования травосмесей на основе указанной растительной культуры без корректировки дозы мелиоранта относительно содержания калия.

3.4.4 Оценка прироста корневой системы растений

Оценка прироста корневой системы проводилась в конце вегетационного опыта и заключалась в отмывке корней и определении их массы и объёма в вегетационных сосудах классическими методами, описанными в [158, 184].

Отмывка корней осуществлялась под проточной водой на сите 1,0 мм по методу Саввинова Н.И. с предварительным отмачиванием вегетационных сосудов. Далее определялся объём (V_k) отмытых корней с использованием мерных цилиндров по объёму вытесненной ими воды (рисунок 3.26). Для этого в один цилиндр вода наливалась до отметки 100,0 см³, а во второй загружались корни (для удаления пузырьков воды содержимое перемешивали стеклянной палочкой), и приливалась вода из первого цилиндра до метки 100,0 см³. Вытесненный объём воды корнями принимался объёмом остаточной воды в первом цилиндре.



Рисунок 3.26 – Отмывка корней и определение их объёма [составлено автором]

После определения объёма корни высушивались до воздушно-сухого состояния и взвешивались, по средним для каждого варианта вегетационной модели значениям массы корневых частей относительно двух фоновых вариантов рассчитан прирост. Насыщенность почвы корнями (H_o) определяли, как отношение объёма корней к объёму субстрата в вегетационном сосуде, равному 5623,0 см³. Определённые и рассчитанные параметры корневой части растений представлены в таблице 3.28, прирост корневой части растений по вегетационным моделям – в таблице 3.29.

Таблица 3.28 – Оцениваемые параметры корневой части растений в вегетационных сосудах
[составлено автором]

Вариант вегетационных моделей	Параметры и виды растений					
	<i>Avena Sativa</i>			<i>Poa Pratensis</i>		
	V_k , см ³	Масса корней ВСС, г/вег.сосуд	Но, %	V_k , см ³	Масса корней ВСС, г/вег.сосуд	Но, %
Фоновая модель (песок)	14,0	1,9711*	0,25	6,0	0,4194	0,11
	10,0	1,1459	0,18	6,0	0,4011	0,11
Среднее:	12,0	1,5585	0,21	6,0	0,4103	0,11
Фоновая модель (навоз)	16,0	2,9407	0,28	6,5	0,5199	0,12
	19,0	3,1104	0,34	7,5	0,5334	0,13
Среднее:	17,5	3,0256	0,31	7,0	0,5267	0,12
КОН5	18,0	2,9981	0,32	11,0	0,9234	0,20
	19,0	3,1141	0,34	12,0	1,0226	0,21
Среднее:	18,5	3,0561	0,33	11,5	0,9730	0,21
КОН10	22,0	3,4547	0,39	10,0	0,8613	0,18
	21,0	3,3691	0,37	9,0	0,5858	0,16
Среднее:	21,5	3,4119	0,38	9,5	0,7236	0,17
КОН15	22,0	3,6317	0,37	3,0	0,1699	0,05
	22,0	3,6795	0,39	4,0	0,1768	0,06
Среднее:	22,0	3,6601	0,38	3,5	0,1734	0,06
H ₂ SO ₄ 30	29,0	4,7897	0,52	16,0	2,8172	0,28
	23,0	4,8071	0,41	18,0	2,9199	0,32
Среднее:	26,0	4,7984	0,46	17,0	2,8686	0,30
H ₂ SO ₄ 35	25,0	4,5877	0,44	13,0	1,4400	0,23
	23,0	4,6265	0,41	13,0	1,5266	0,23
Среднее:	24,0	4,6071	0,43	13,0	1,4833	0,23
Примечание – Точность ±0,0005 грамм по диапазону измерений весов Ohaus Pioneer PA214C						

Таблица 3.29 – Прирост корневых систем вегетационных моделей относительно фоновых
[составлено автором]

Вариант вегетационных моделей	Прирост корневой части растений, %*	
	<i>Avena Sativa</i>	<i>Poa Pratensis</i>
КОН5	<u>+96,09</u>	<u>+137,14</u>
	+1,01	+84,74
КОН10	<u>+118,92</u>	<u>+76,35</u>
	+12,77	+37,37
КОН15	<u>+134,85</u>	<u>+42,26</u>
	+20,97	+32,92
H ₂ SO ₄ 30	<u>+207,89</u>	<u>+599,48</u>
	+58,60	+444,64
H ₂ SO ₄ 35	<u>+195,61</u>	<u>+261,52</u>
	+52,27	+181,62
Примечание – Прирост относительно фоновых моделей: в числителе – над фоновой моделью с песком; в знаменателе – над фоновой моделью с навозом		

Таким образом, оценивая комплекс параметров корневой части растений можно сделать вывод о положительном эффекте, оказываемом мелиорантами, за исключением параметра

массы и объёма корней состава КОН15 в опыте с мятликом луговым, что подтверждает необходимость корректировки дозы мелиоранта по калию, так как прирост наземной части мятлика лугового при использовании мелиоранта КОН15 при приросте +97% значительно ниже прироста остальных моделей.

3.4.5 Определение содержания питательных элементов в наземной части растений и расчет коэффициентов использования удобрения

Определение содержания элементов питания проводилось при анализе биомассы растений согласно Методическим указаниям [108], с поправками на выбираемый способ озоления растительных проб по исследованиям [41, 62] для валовых форм содержания элементов питания.

Растительность вегетационных сосудов, предварительно измельчённая ножницами и высушенная до воздушно сухого состояния при температуре $(60 \div 70)^\circ\text{C}$ [78, 79, 108] в сушильном шкафу, измельчалась в шаровой мельнице с мелющими телами из карбида вольфрама (рисунок 3.27). Для полученных навесок также определялась влажность с целью последующего пересчета на абсолютно сухое состояние. Извлечение валовых форм элементов производилось методом мокрой минерализации более подробно описанном в п.п. 2.3.2 по программе разложения растительных образцов в системе микроволнового разложения Multiwave 3000.



Рисунок 3.27 – Пробоподготовка растений для анализа содержания питательных элементов [составлено автором]

Полученные растворы разложения далее анализировались на содержание питательных элементов с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE-9000 и

атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000. Полученные результаты в пересчете на абсолютно сухое состояние приведены в таблице 3.30 и таблице 3.31.

Таблица 3.30 – Результаты определения питательных элементов в наземной части растений в пересчете на абсолютно сухое состояние [составлено автором]

Вариант вегетационных моделей	Овёс посевной		
	Содержание питательного элемента мг/кг		
	К	Р	Са
Фоновая модель песок	21587*	2474	2974
Фоновая модель навоз	26287	3273	3820
КОН5	33480	5452	2241
КОН10	38475	6254	2701
КОН15	52135	12148	1989
H ₂ SO ₄ 30	41550	5289	3061
H ₂ SO ₄ 35	40479	5177	3198
Вариант вегетационных моделей	Мятлик луговой		
	Содержание питательного элемента мг/кг		
	К	Р	Са
Фоновая модель песок	15842	2761	3018
Фоновая модель навоз	16243	2954	3461
КОН5	22516	3453	2943
КОН10	29761	4079	1317
КОН15	29360	4019	1207
H ₂ SO ₄ 30	26817	3461	2965
H ₂ SO ₄ 35	26880	3483	3095
Примечание – Погрешность измерения принята равной 30% от полученного значения согласно М-МВИ 80-2008 [110]			

Коэффициент использования удобрения (далее – КИУ) рассчитывался для каждой пары вегетационных сосудов по формуле 3.31 для основных питательных элементов: калия и фосфора, а также дополнительно кальция (таблица 3.31):

$$\text{КИУ} = \frac{B_{\text{м}} - B_{\text{ф}}}{C_{\text{п}}} \cdot 100\%, \quad (3.31)$$

где $B_{\text{м}}$ – вынос питательного элемента наземной частью растений в варианте с внесением мелиоранта, г/вег.сосуд (пересчитан по размерам вегетационного сосуда);

$B_{\text{ф}}$ – вынос питательного элемента наземной частью растений в варианте с фоновой моделью (песком) – «абсолютный контроль»; в варианте с фоновой моделью (навоз) – «относительный контроль», г/вег.сосуд пересчитан по размерам вегетационного сосуда).

$C_{\text{п}}$ – количество питательного элемента, внесённое с мелиорантом, г/вег.сосуд (исходя из химического состава мелиорантов – таблица 3.21 и рассчитанной минимальной дозы внесения – таблица 3.23).

Таблица 3.31 – Рассчитанные значения КИУ при внесении мелиорантов относительно фоновой модели с песком и фоновой модели с навозом

Вариант вегетационных моделей	Коэффициент использования удобрения, %		
	Овёс посевной		
	К	Р	Са
Фоновая модель навоз	17,93	5,08	6,69
КОН5	9,27 (8,81)	7,03 (3,99)	0,41 (-0,41)
КОН10	4,92 (4,67)	3,53 (1,92)	0,47 (-0,45)
КОН15	3,00 (2,87)	1,84 (1,43)	-0,21 (-0,83)
H₂SO₄ 30	5,95 (5,67)	5,91 (2,71)	1,06 (-0,34)
H₂SO₄ 35	5,91 (5,64)	5,31 (2,43)	1,33 (-0,19)
Вариант вегетационных моделей	Мятлик луговой		
	К	Р	Са
Фоновая модель навоз	0,93	0,36	0,50
КОН5	1,11 (0,95)	0,97 (0,80)	0,25 (0,19)
КОН10	1,08 (0,99)	0,81 (0,72)	0,16 (0,09)
КОН15	0,19 (0,15)	0,07 (0,05)	0,03 (-0,02)
H₂SO₄ 30	1,05 (0,69)	1,02 (0,85)	0,58 (0,48)
H₂SO₄ 35	0,79 (0,96)	1,22 (1,07)	0,49 (0,38)
Примечание – В скобках указан КИУ относительно фоновой модели с навозом «относительный контроль»			

Стоит отметить, что расчет КИУ и определение азота в наземной части не производилось, так как, во-первых, произведено определение биомассы наземной части растений (биомассы в вегетационных сосудах превышают биомассы фоновых моделей), а, во-вторых, по визуальным признакам растений вегетационных сосудов в ходе опыта наблюдалось отсутствие угнетения и развития (пожелтение и отмирание нижних листьев) во всех вариантах опыта. Исключением стал вариант с внесением КОН15 и овсом полевым, где визуально наблюдалась наиболее интенсивная окраска листьев, сопряжённая с быстрым ростом, но при этом меньшими значениями биомассы.

На основании проведённых расчетов КИУ следует, что главные питательные элементы (калий и фосфор) находятся в доступной для поглощения форме при внесении мелиоранта, так как прослеживается зависимость снижения КИУ при увеличении концентрации вносимого питательного элемента относительно двух контрольных вариантов с учетом сопоставимых доз внесения рассматриваемых элементов в вегетационные сосуды с мелиорантом. Этот факт подтверждает заявленную эффективность по основным питательным элементам – калию и фосфору. Несколько отрицательных значений КИУ по кальцию в сравнении с фоновой модели с навозом для различных вариантов опыта указывают на сниженный вынос элемента, что с учетом окончания опыта в завершающий период вегетации (молочная спелость) может быть связано с более сильным оттоком указанного питательного элемента из растительной части в

корневую по сравнению фоновой модели с навозом, что усиливается при больших значениях биомассы моделей с мелиорантом.

3.4.6 Определение биоконцентрирования тяжёлых элементов в наземной части растений

Определение биоконцентрирования произведено с учетом повышенного содержания свинца для двух составов относительно норм ГОСТ Р 54534-2011.

Пробоподготовка и определение валового содержания тяжёлых металлов в наземной части растений произведено аналогично п.п 3.4.5, полученные результаты сравнивались с ПДК(ОДК) почв валовых форм [167] с учетом использования в качестве песчаного субстрата, а также при отсутствии нормативного показателя по валовых форм для трёхвалентного хрома и кобальта с фоновыми значениями [64] региона расположения предприятия и возможного использования мелиорантов путём расчета коэффициента контрастности и представлены в таблице 3.32.

Таблица 3.32 – Содержание тяжёлых металлов в наземной части растений вегетационного опыта и сравнение с ПДК (ОДК) почв [составлено автором]

Вариант вегетационных моделей	Овёс посевной							
	Содержание валовых форм элементов, мг/кг							
	As	Co*	Cr (3 ⁺)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
КОН5	0,04**	3,40	1,20	0,05	0,80	0,08	0,16	0,70
КОН10	0,04	11,40	2,50	0,05	1,30	1,83	0,19	3,50
КОН15	0,11	13,10	4,20	0,05	6,20	0,93	0,25	5,80
H ₂ SO ₄ 30	0,04	13,90	3,53	0,05	1,75	1,59	0,09	1,67
H ₂ SO ₄ 35	0,04	13,70	3,60	0,05	1,80	1,63	0,09	1,90
Вариант вегетационных моделей	Коэффициенты контрастности относительно ПДК(ОДК) и фона для валовых форм							
	As	Co*	Cr (3 ⁺)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
КОН5	0,022	0,241	0,009	0,1	0,024	0,004	0,005	0,013
КОН10	0,022	0,807	0,020	0,1	0,039	0,092	0,006	0,064
КОН15	0,056	0,928	0,033	0,1	0,188	0,047	0,008	0,105
H ₂ SO ₄ 30	0,020	0,984	0,028	0,1	0,053	0,080	0,003	0,030
H ₂ SO ₄ 35	0,021	0,970	0,028	0,1	0,055	0,082	0,003	0,035
Вариант вегетационных моделей	Мятлик луговой							
	Содержание валовых форм элементов, мг/кг							
	As	Co*	Cr (3 ⁺)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
КОН5	0,048	1,9	0,052	0,05	5,6	0,3	0,056	4,0
КОН10	0,044	5,0	0,005	0,05	1,5	0,2	0,041	3,0
КОН15	0,117	3,9	0,121	0,05	1,0	0,09	0,073	3,0
H ₂ SO ₄ 30	0,019	12,3	0,085	0,05	2,3	0,44	0,187	3,5
H ₂ SO ₄ 35	0,022	12,8	0,026	0,05	2,4	0,48	0,204	4,0
Вариант вегетационных моделей	Коэффициенты контрастности относительно ПДК(ОДК) и фона для валовых форм							
	As	Co*	Cr (3 ⁺)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
КОН5	0,02	0,13	0,00041	0,1	0,17	0,02	0,002	0,07
КОН10	0,02	0,35	0,00004	0,1	0,05	0,01	0,001	0,05
КОН15	0,06	0,28	0,00095	0,1	0,03	0,005	0,002	0,05

Продолжение таблицы 3.32

H ₂ SO ₄ 30	0,01	0,87	0,00067	0,1	0,07	0,02	0,006	0,06
H ₂ SO ₄ 35	0,01	0,91	0,00020	0,1	0,07	0,02	0,006	0,07
	ПДК(ОДК) почв и фоновые значения* для валовых форм							
	As	Co	Cr (3⁺)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	2,0	14,1	127,0	0,5	33,0	20,0	32,0	55,0
Примечание – Фоновые значения для кобальта и хрома элементов приняты по [64]; Погрешность измерения принята равной 30% от полученного значения согласно М-МВИ 80-2008 [110]; Значения для кадмия приняты за половину предела обнаружения указанного элемента, так как находились на уровне менее 0,1 мг/кг								

При внесении минимальной дозы мелиорантов в расчете на общий азот накопление в биомассе растений тяжёлых металлов не приводит к превышениям ПДК(ОДК) и фоновых концентраций, а первоначальное повышенное содержание свинца в мелиорантах (КОН5, КОН10, таблица 3.20) не приводит к его накоплению, что говорит о нахождении металлов в труднодоступной форме для растений. Таким образом, основываясь на химическом составе мелиорантов и проведённой оценке биоконцентрирования можно сделать вывод об экологической безопасности его использования при минимальной дозе внесения относительно общего азота.

3.5 Выводы по главе 3

1. Химическая деструкция основного компонента НЦСО – НЦ и ЭМ может быть осуществлена химическим методом с применением щелочей и сильных минеральных кислот. При таком взаимодействии в составе продуктов реакции происходит образование, главным образом, нитрат- и нитрит-ионов, молекул азотной кислоты, а также органических соединений. Основными параметрами процесса при реализации обоих способов деструкции НЦСО являются температура, соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т), время протекания реакции и концентрация растворов-деструкторов.

2. Исходя из выходных продуктов реакции для утилизации НЦСО с получением составов минеральных почвенных добавок или мелиорантов целесообразным становится применение в качестве деструкторов гидроксидов калия или натрия или серной кислоты, где раствор-деструктор становится «донором» дополнительных питательных элементов. Важной задачей при этом является необходимость снижения повышенной концентрации тяжелых металлов, главным образом, свинца в разрабатываемых составах до норм, установленных нормативной документацией на удобрения из осадков сточных вод.

3. На основании теоретических и экспериментальных данных обусловлена возможность полной деструкции НЦСО растворами гидроксидов натрия и калия (5,0÷15,0)% масс., а также серной кислоты (30,0÷40,0)% масс. при соотношении Ж:Т равным 5, температуре процесса не менее 60,0°C для гидроксидов и не менее 30°C для серной кислоты с последующей промывкой

для достижения нейтрального pH. Предложен и реализован способ получения минеральных почвенных добавок, классифицируемые, как сложные НК-минеральные добавки (минеральные мелиоранты).

4. За счет повышенного содержания свинца в разработанных составах минеральных добавок, произведен расчет их допустимой дозы внесения в почвы, а также проведён вегетационный опыт по оценке эффективности при внесении минимально допустимой дозы относительно свинца путём установления прироста биомассы почвенно-растительных моделей с внесенными добавками по отношению к биомассе фоновой модели. Наибольший прирост биомассы наземной части растений равный $(19 \div 34)\%$ был выявлен при внесении минеральных добавок, полученных при деструкции НЦСО растворами гидроксидов натрия $(5,0 \div 15,0)\%$ масс и калия $(5,0 \div 10,0)\%$ масс, а также серной кислоты 30,0% масс.

5. При эффективной утилизации НЦСО с получением минеральных почвенных добавок в их химическом составе сохраняется повышенное содержание свинца, а также образование сточных вод при сушке. Таким образом, для снижения концентрации свинца до установленных нормативных требований и исключения формирования фильтрата предложена схема получения комплексного органоминерального мелиоранта с учетом использования реагентов, имеющих в своём составе нормируемые питательные элементы, а также дополнительного внесения органического вещества. В качестве органической основы по ряду преимуществ выбраны отходы животноводства (навоз).

6. Получение комплексного органоминерального мелиоранта производится путём деструкции НЦСО растворами гидроксида калия $(5 \div 15)\%$ масс. (с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной кислотой 72,5% масс.) или серной кислоты $(30,0 \div 35,0)\%$ масс. (с нейтрализацией гранулированным гидроксидом калия), далее вся реакционная масса смешивается с навозом в соотношении НЦСО к навозу равным 1:1. Полученные мелиоранты удовлетворяют ряду требований ГОСТ Р 54534-2011 и могут применяться для рекультивации нарушенных земель.

7. По минимальным дозам внесения по общему азоту проведён вегетационный опыт на двух видах растений с целью оценки эффективности и экологической безопасности мелиорантов. Установлен прирост наземной части для овса полевого на $(59 \div 105)\%$ и мятлика лугового на $(600 \div 1721)\%$ относительно контрольной модели с песком. Прирост относительно контрольной модели с навозом составил для овса полевого на $(5 \div 26)\%$ и мятлика лугового $(97 \div 413)\%$. Также выявлен явный положительный прирост массы корневой части растений относительно обеих контрольных моделей. Результаты химического анализа наземной части растений показали, что калий и фосфор находятся в доступных растениям формах с отсутствием биоконцентрирования ТМ, что доказывает их экологическую безопасность.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МЕЛИОРАНТОВ

4.1 Технологическая схема производства комплексного органоминерального мелиоранта

Технологическая схема предлагаемого способа утилизации представлена в Приложении Д. В результате проведения утилизации по указанной схеме основным товарным продуктом №1 представлен комплексный органоминеральный мелиорант и «полупродукт» – комплексная минеральная почвенная добавка, получение которой в качестве товарного продукта №2 также может быть реализовано.

Получение товарных продуктов состоит из последовательности следующих операций:

1. *Подготовительные операции:* приготовление растворов-деструкторов НЦСО в виде гидроксида калия (5,0÷15,0)% масс. или серной кислоты (30÷35)% масс. в смесительном аппарате.

Подготовка реагента-нейтрализатора (ортофосфорной кислоты 72,5% масс. и гранулированного гидроксида калия не требуется, так как первый используется в концентрации поставляемого раствора, а второй – в гранулированном виде).

Подготовка НЦСО не проводится, так как перерабатывается при естественной влажности хранения в геотубах (50÷60)% масс.

2. *Деструкция НЦСО:* приготовленные растворы-деструкторы подаются в смесительный аппарат, оснащённый лопастной мешалкой с температурой не менее 50°C. После чего происходит постепенная подача одной партии массой 500 кг (около 0,31 м³) НЦСО с помощью шнекового питателя, и далее, в течение (30÷60) минут производят деструкцию НЦСО.

3. *Нейтрализация реакционной смеси:* по истечении времени, необходимого для деструкции нитроцеллюлозосодержащего отхода в реакционную массу вводится нейтрализующий агент (в зависимости от использованного реагента-деструктора). Нейтрализующий агент – ортофосфорная кислота в виде раствора; гидроксид калия – загружается в гранулированном виде.

4. *Получение товарного продукта:*

4.1 *Получение комплексного органоминерального мелиоранта* (товарный продукт №1): по завершению нейтрализации происходит подача реакционной массы в смеситель почвогрунтов, куда далее загружается навозная масса в соотношении 1:1 относительно массы партии подаваемого на утилизацию НЦСО и массы навоза в абсолютно-сухом состоянии. Полученная масса смешивается до гомогенизации и далее разгружается на площадку хранения для сушки в естественных условиях. Выход комплексного органоминерального мелиоранта из

1 утилизированной тонны НЦСО составит 10 тонн с учетом естественной влажности готового субстрата.

4.2 Получение комплексной минеральной почвенной добавки (товарный продукт №2): по завершению нейтрализации реакционная масса подаётся на шнековый обезвоживатель. Дегидратированный осадок разгружается на площадку хранения. Выход минеральной почвенной добавки составит 0,6 тонн с 1 тонны утилизированного НЦСО. Образующийся фильтрат сбрасывается в коллектор сточных вод.

Для общих партий получаемых товарных продуктов вне зависимости от способа утилизации НЦСО рекомендуется определение химического состава, по содержанию нитратов целлюлозы, а также тяжёлых металлов.

Стоит отметить, что предлагаемая технология утилизации НЦСО после завершения переработки накопленных шламов может быть переведена на периодический режим работы и в дальнейшем использоваться по мере накопления тела шламонакопителя до проектных мощностей. Технология также может быть применена при рекультивации территории действующих и ликвидированных промышленных предприятий отрасли, а именно на объектах накопленного экологического ущерба, представленных выведенными из эксплуатации шламонакопителями.

4.2 Эколого-экономическая оценка внедрения технологии утилизации

Расчеты эколого-экономической оценки проведены, как для основного товарного продукта – комплексных органоминеральных мелиорантов (приоритетный), так и для комплексных минеральных почвенных добавок.

4.2.1 Расчет капитальных затрат на внедрение технологии утилизации НЦСО с получением минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов

Расчет затрат на утилизацию складывается из капитальных затрат на закупку оборудования для проведения деструкции НЦСО и получения товарных продуктов.

В качестве оборудования согласно предложенной технологии утилизации НЦСО необходима закупка следующего оборудования (таблица 4.1), технические характеристики выбраны с учетом загрузки на утилизацию 500 кг НЦСО. В расчете не учитывается ёмкость для хранения раствора ортофосфорной кислоты, так как ёмкости входят в комплект поставки кислоты и имеются на предприятиях.

Таблица 4.1 – Технологические операции и необходимое оборудование [составлено автором]

Способ	Получение комплексных минеральных добавок	Получение комплексного органоминерального мелиоранта
Технологическая операция		
Усреднение партий шлама	Не требуется, т.к. усреднение происходит при очистке шламонакопителя гидромеханизированным способом (в геотубах находится усреднённые НЦСО)	
Подготовка раствора-деструктора	Смеситель вертикальный (1 шт.) – 2,5 м³	
Деструкция НЦСО	Смеситель вертикальный (1 шт.) – 3,0 м³	
Подача НЦСО на деструкцию	Наклонный шнековый питатель с бункером для загрузки (1 шт.)	
Обезвоживание осадка	Шнековый обезвоживатель	Не требуется
Смешение с отходами животноводства	Не требуется	Смеситель почвогрунта – 10 м³

Капитальные вложения рассчитываются по формуле 4.1:

$$Z_{\text{кап}} = Z_{\text{об}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{м}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.1)$$

где $Z_{\text{об}}$ – стоимость оборудования;

$Z_{\text{тр}}$ – затраты на транспортировку оборудования (приняты равной 10% от стоимости оборудования);

$Z_{\text{м}}$ – затраты на монтаж и пусконаладочные работы (приняты равной 10% от стоимости оборудования);

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительные затраты (приняты 2% от стоимости оборудования).

Общая сумма капитальных вложений, необходимых для реализации проекта по утилизации НЦСО с учетом двух получаемых товарных продуктов представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Капитальные затраты на внедрение технологии утилизации НЦСО [составлено автором]

Наименование оборудования	Получение комплексных минеральных добавок		Получение комплексного органоминерального мелиоранта	
	Стоимость оборудования, руб.	Капитальные вложения, руб.	Стоимость оборудования, руб.	Капитальные вложения, руб.
Смеситель вертикальный (1 шт.) – 2,5 м ³	432000,00	527040,00	432000,00	527040,00
Смеситель вертикальный (1 шт.) – 3,0 м ³	479000,00	584380,00	479000,00	584380,00

Продолжение таблицы 4.2

Наклонный шнековый питатель (1 шт.)	191000,00	233020,00	191000,00	233020,00
Шнековый обезвоживатель	947000,00	1155340,00	-	-
Смеситель почвогрунта – 10 м ³	-	-	1000000,00	1120000,00
Всего:		2499780,00	Всего:	2464440,00

4.2.2 Расчет эксплуатационных затрат на внедрение технологии утилизации НЦСО с получением минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов

Эксплуатационные затраты складываются из необходимости применения того или иного реагента-деструктора, а также введения отхода животноводства и представляют собой затраты при утилизации 1 т рассматриваемого отхода.

В качестве реагентов выбраны следующие марки химических веществ, которые используются предприятием при производстве продукции, а также ортофосфорная кислота (таблица 4.3). Отдельно стоит отметить, что при проведении технологических процессов при получении нитратов целлюлозы и основной продукции предприятия используются указанные растворы щелочей и серная кислота, серная кислота также используется и при приготовлении нитрующих смесей. При использовании реагентов возникают отработанные растворы, которые в перспективе могут быть частично использованы при утилизации отхода.

Таблица 4.3 – Марки используемых реагентов и их рыночная стоимость при деструкции НЦСО и получении товарных продуктов [составлено автором]

Реагент	КОН	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
ГОСТ или Технические условия (ТУ)	24363-80	2184-2013	ТУ 20.13.24-172-05015182-2021
Марка	Чистый	Техническая	Экстракционная
Физическое состояние	Твердое (чешуйки)	Раствор	Раствор
Стоимость, руб./тонна	52,0	25000,00	76000,00

Эксплуатационные расходы представляют собой годовые текущие издержки, формирующиеся за счет реализации природоохранного мероприятия, и определяются по формуле 4.2:

$$Z_{\text{экспл}} = Z_{\text{мат}} + Z_{\text{от}} + Z_{\text{стр}} + A_{\text{м}} + Z_{\text{пр}}, \quad (4.2)$$

где $Z_{\text{мат}}$ – материальные затраты, руб.;

$Z_{\text{зн}}$ – заработная плата, руб. (не рассчитывается, так как дополнительных рабочих мест не создается);

$Z_{\text{сн}}$ – страховые взносы на обязательное социальное страхование и страхование от несчастных случаев на производстве, руб. (не рассчитываются, так как дополнительных рабочих мест не создается);

$A_{\text{м}}$ – амортизационные отчисления, руб.;

$Z_{\text{пр}}$ – прочие расходы, руб.

Материальные затраты при выбранной технологии утилизации включают в себя затраты на сырье (реагенты) и электричество (таблица 4.4). Затраты на воду не учитываются, так как предприятия отрасли имеют собственные водозаборные сооружения и сооружения водоподготовки.

Таблица 4.4 – Затраты на реагенты для утилизации 1 тонны НЦСО [составлено автором]

Реагент	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%	H ₃ PO ₄ 72,5%	КОН Гранулы
Необходимая масса реагента, тонн	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	0,171 (КОН5%); 0,295 (КОН10%) ; 0,574 (КОН5%)	0,173 (H ₂ SO ₄ 30%) 0,201 (H ₂ SO ₄ 35%);
Необходимая масса чистого реагента, тонн	0,053	0,109	0,171	0,366	0,411	0,171; 0,295; 0,574	0,173; 0,201;
Затраты на реагент, руб.	2,76	5,67	8,89	9150,00	10275,00	12996,0 22420,00 43624,00	9,00 10,45

Примечание – H₃PO₄ или КОН гранулированный выбирается в зависимости от нейтрализации раствора реагента-деструктора

Материальные затраты на закупку навоза приняты по средней стоимости отходов животноводства (навоз КРС и конский навоз) – 1187,5 руб./тонна, естественной влажности (60÷75)% масс. Для получения комплексного органоминерального мелиоранта требуется соотношение 1:1 (на абсолютно сухое состояние или примерно 1:8 при естественной влажности), таким образом, материальные затраты на навоз составят 9500,00 руб. на одну утилизируемую тонну НЦСО.

Затраты на электроэнергию рассчитывались по формуле 4.4 согласно принятым расчетным величинам (таблица 4.5):

$$Z_{\text{эл}} = N \cdot T \cdot P \cdot C, \quad (4.4)$$

где N – количество оборудования, шт.;

T – время работы оборудования, ч. (принято за длительность обработки НЦСО равное 60 минутам, а также времени приготовления растворов реагентов – 2 часа);

P – мощность оборудования, кВт;

C – тариф на электроэнергию, руб./кВт·час;

Таблица 4.5 – Расчет технологических затрат при утилизации 1 тонны НЦСО с получением товарных продуктов [составлено автором]

Оборудование	Мощность, кВт	Время работы оборудования, ч	Тариф электроэнергии, руб./кВт·ч	Общая стоимость электроэнергии, руб.
Смеситель вертикальный (1 шт.) – 2,5 м³	2,2	2,0	6,8	29,92
Смеситель вертикальный (1 шт.) – 3,0 м³	2,2	1,0		14,96
Наклонный шнековый питатель с бункером (114\6000) (1 шт.)	2,2	0,5		7,48
Шнековый обезвоживатель (ELEMENT 130/1)	0,2	1,0		1,36
Смеситель почвогрунта – 10 м³ (аналог С-12)	54,4	1,0		369,92
Итого при получении минеральных почвенных добавок из 0,5 тонн НЦСО				53,72
Итого при получении комплексного органоминерального мелиоранта из 0,5 тонн НЦСО				422,28
Итого при получении минеральных почвенных добавок из 1 тонны НЦСО				107,44
Итого при получении комплексного органоминерального мелиоранта из 1 тонны НЦСО				844,56
Примечание – Оборудование выбрано исходя из принятой партии НЦСО к утилизации равной 500 кг				

Амортизационные отчисления за оборудование рассчитываются по формуле 4.3:

$$A_m = 3_{\text{кап}} \cdot H_{\text{ам}}, \quad (4.3)$$

где $H_{\text{ам}}$ - годовая норма амортизации (формуле 4.4):

$$H_a = \frac{1}{t_n}, \quad (4.4)$$

t_n - срок полезного использования оборудования, лет. Принят равным 10 годам с учетом использования оборудования в химической промышленности.

Прочие расходы в сфере охраны окружающей среды на предприятии составляют 3% от эксплуатационных расходов.

Эксплуатационные затраты при реализации одного из способов приведены в таблице 4.6.
Таблица 4.6 – Эксплуатационные затраты при утилизации 1 тонны НЦСО в зависимости от получаемых товарных продуктов

Способ	Получение комплексных минеральных добавок				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Материальные затраты (З _{мат}) при утилизации 1 т отхода, руб.	22530,20	13033,11	43740,33	9266,44	10392,89
Затраты на амортизацию оборудования, руб.	204900,00	204900,00	204900,00	204900,00	204900,00
Прочие затраты при утилизации 1 т отхода (З _{пр}), руб.	675,91	390,99	1312,21	277,99	311,79
Эксплуатационные затраты при утилизации 1 т отхода (З_{экспл}), руб.	228106,10	218324,10	249952,54	214444,43	215604,68
Способ	Получение комплексного органоминерального мелиоранта				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Материальные затраты (З _{мат}) при утилизации 1 т отхода, руб.	32767,32	23270,23	53977,45	19503,56	20630,01
Затраты на амортизацию оборудования, руб.	210200,00	210200,00	210200,00	210200,00	210200,00
Прочие затраты при утилизации 1 т отхода (З _{пр}), руб.	983,02	698,11	1619,32	585,11	618,90
Эксплуатационные затраты при утилизации 1 т отхода (З_{экспл}), руб.	243950,34	234168,33	265796,78	230288,66	231448,91

4.2.3 Расчет себестоимости производства получаемых минеральных почвенных добавок и комплексных органоминеральных мелиорантов

Расчет себестоимости основывается на эксплуатационных затратах (таблица 4.6), связанных с утилизацией 1 тонны НЦСО, при получении минеральных почвенных добавок с 1

тонны НЦСО возможно получение 0,6 тонн, а при получении комплексного органоминерального мелиоранта – 10 тонн при утилизации 1 тонны НЦСО. Предполагаемая цена товарной продукции с установленной наценкой 10% (минимально возможная по рынку мелиорантов) представлена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Себестоимость и предполагаемая цена товарных продуктов, получаемых при утилизации 1 тонны НЦСО [составлено автором]

Способ	Получение комплексных минеральных добавок				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Себестоимость, руб.	380176,83	363873,50	416587,57	357407,38	359341,13
Предполагаемая цена, руб./тонна	418194,52	400260,85	458246,32	393148,12	395275,25
Способ	Получение комплексного органоминерального мелиоранта				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Себестоимость, руб.	24395,03	23416,83	26579,68	23028,87	23144,89
Предполагаемая цена, руб./тонна	26834,537	25758,517	29237,645	25331,753	25459,38

Таким образом, можно сделать вывод о предпочтительном внедрении способа получения органоминерального мелиоранта, исходя из себестоимости и предполагаемой цены продукции.

4.2.4 Расчет платы за негативное воздействие на атмосферный воздух при обезвреживании методом сжигания

Расчет платы производится на основании законодательного запрещения сжигания на открытых площадках с повышающим коэффициентом 25 (т.е. превышением НДС), так как большинство предприятий, где образуются НЦСО, относятся к III категории НВОС, согласно расчетным и экспериментальным данным, исходя из полученных значений удельного выделения ЗВ I-IV к.о. (таблица 4.8) по формуле 4.5:

$$П_{пр} = \sum_{i=1}^n (M_{при} \cdot N_{пли} \cdot K_{от} \cdot K_{пр} \cdot K_{инд}), \quad (4.5)$$

$M_{при}$ – платёжная база за выбросы ЗВ с превышением НДС, тонн

$N_{пли}$ – ставка платы в отношении i-го загрязняющего вещества, рублей/тонн

$K_{от}$ – коэффициент территорий и объектов, находящихся под особой охраной (в расчете не используется);

$K_{пр}$ – повышающий коэффициент к ставкам платы, принимаемый 25;

$K_{инд}$ – дополнительный коэффициент, применяемый к ставкам платы, устанавливаемый Правительством Российской Федерации в соответствии с пунктом 4 статьи 16.3 Федерального закона «Об охране окружающей среды» (равный 2, по ПП РФ от 17.04.2024 №492).

Таблица 4.8 – Ставки платы ЗВ, образующихся при сжигании 1 тонны НЦСО [составлено автором]

Наименование ЗВ	q, кг/т	Н _{пл} руб./т	П _{пр} , руб.
Углерода оксид (CO)	117,869	1,6	4,71
Углерод (C)	55,773	204,04	568,59
ДиАлюминий триоксид (в пересчете на Al)*	1,448	442,8	32,06
Железа оксид (в пересчете на Fe)	1,072	204,04	5,47
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)*	0,981	18244,1	894,87
Магний оксид (в пересчете на Mg)*	0,726	45,4	1,65
Титан диоксид (в пересчете на Ti)	0,156	204,04	0,80
Фосфор (V) оксид*	0,198	109,5	1,08
Медь оксид (в пересчете на Cu)*	0,084	5473,5	22,99
Цинк оксид (в пересчете на Zn)	0,059	204,04	0,30
Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)*	0,042	5473,5	11,49
Азота диоксид (NO ₂)*	0,031	138,8	0,22
Хром (в пересчете на хрома (VI) оксид)*	0,038	3647,2	6,93
Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)*	0,016	1823,6	1,46
Никель оксид (в пересчете на Ni)*	0,012	5473,5	3,28
Кобальт оксид (в пересчете на Co)*	0,006	4428	1,33
Кадмий оксид (в пересчете на Cd)*	0,002	14759,3	1,48
Ртуть оксид (в пересчете на Hg)*	0,001	18244,1	0,91
Примечание – *Ставка платы по базовому 2018 году (в расчете умножалась на коэффициент индексации)			

Таким образом, плата за выбросы при сжигании 1 тонны НЦСО составит:

$$П_{пр} = 1559,62 \text{ руб.}$$

Для одного из предприятий отрасли, где накоплено 3300 тонн НЦСО размер платы составит:

$$П_{пр} = 5\,146\,743,01 \text{ руб.}$$

4.2.5 Расчет платы за негативное воздействие при размещении золы после сжигания

Расчеты приведены к удельным показателям и рассчитаны для 1 тонны обезвреженного методом сжигания НЦСО с учетом образования 0,0932 тонны золы.

Как было установлено ранее, отход золы после сжигания относится к III классу опасности. Исчисление платы за размещение отходов ведётся согласно постановлению Правительства РФ от 31.05.2023 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду» по формуле 4.6, принимая количество золы в пределах лимитов на их размещение [151]:

$$П_{л\ j=1}^m = \sum (M_{лj} \cdot Н_{плj} \cdot K_{от} \cdot K_{л} \cdot K_{од} \cdot K_{по} \cdot K_{ст} \cdot K_{сл} \cdot K_{инд}), \quad (4.6)$$

где $M_{лj}$ – платежная база за размещение отходов j-го класса опасности определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как масса размещенных отходов в количестве, не превышающем установленные лимиты на размещение отходов, тонн.

$Н_{плj}$ – ставка платы за размещение отходов j-го класса опасности, применяемая в соответствии с постановлением Правительства РФ №492 от 17.04.2024 (ред. 05.10.2024) «О применении в 2024 и 2025 годах ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду» [150], рублей/тонна (принимаемая на основании базовой ставки на 2018 год 1327 руб./тонна);

$K_{от}$ – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной, равный 2 (в расчете не используется, так как территории объектов к данной категории не относятся);

$K_{л}$ – коэффициент за размещение отходов в пределах лимитов (равный 1);

$K_{ст}$ – стимулирующий коэффициент при утилизации/обезвреживании отходов (в расчете не используется так как утилизация/обезвреживание золы не производится);

$K_{по}$ – стимулирующий коэффициент, используемый при размещении отхода на собственных объектах размещения (в расчете не используется т.к. зола передается на другие объекты размещения);

$K_{сл}$ – коэффициент к ставке платы за размещение отходов j-го класса опасности за объем или массу отходов, равный 1;

$K_{од}$ – стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов j-го класса опасности, применяемый в соответствии с абзацами вторым и третьим пункта 6 статьи 16.3 Федерального закона «Об охране окружающей среды» равный 0 (не использован, так как не применим к рассматриваемому в расчете отходу).

$K_{инд}$ – дополнительный коэффициент, применяемый к ставкам платы, устанавливаемый Правительством Российской Федерации в соответствии с пунктом 4 статьи 16.3 Федерального закона «Об охране окружающей среды» (равный 2, по ПП РФ от 17.04.2024 №492).

m – количество классов опасности отходов (принимается равным 1, т.к. рассматривается только один отход – зола после сжигания).

Таким образом, плата за размещения 1 тонны золы после сжигания НЦСО составит:

$$П_{л\ j=1}^m = 1 \cdot 1372 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 2 = 2654,00 \text{ руб.}$$

Для одного из предприятия отрасли, где накоплено 3300 тонн НЦСО, с учетом образования 0,0932 т золы плата за её размещение в пределах установленных лимитов при обезвреживании всего НЦСО составит:

$$П_{л\ j=1}^m = 0,0932 \cdot 3300 \cdot 2654 = 816\,626,24 \text{ руб.}$$

4.2.6 Расчет размера вреда, причинённого атмосферному воздуху при сжигании НЦСО

Исчисление размера вреда производилось согласно Методике [154] по формуле 4.7 для периода отсутствия неблагоприятных метеорологических условий (далее – НМУ):

$$В_{ОНМУ} = \sum_{i=1}^n (H_i \cdot M_i \cdot K_{ин} \cdot K_{охр}), \quad (4.7)$$

где $В_{ОНМУ}$ – размер вреда, причинённый в период отсутствия НМУ, руб.

$K_{ин}$ – коэффициент учета фактического изменения цен на потребительские товары и услуги в РФ (установлен 1,48 из расчета для периода 01.2021-06.2025);

$K_{охр}$ – коэффициент особой охраны, применяемый для территорий, находящихся под таким статусом (в расчете не использовался);

M_i – масса i -го загрязняющего вещества, поступающего в атмосферный воздух, тонн (формула 4.8):

$$M_{i\ ОНМУ} = (O_{\phi i} - O_{нв i}) \cdot T_i \cdot 0,0036 \quad (4.8)$$

где $O_{\phi i}$ – фактическая величина выброса, г/с, принимаемая исходя из удельного выделения загрязняющих веществ при сжигании 1 тонны НЦСО, а также параметрам выброса, принятым в Главе 2 диссертации для площадного источника равная;

$O_{нв i}$ – величина норматива допустимого выброса i -го ЗВ, г/с, принимая 0, т.к. сжигание на открытой площадке законодательно запрещено;

T_i – продолжительность выброса i -го ЗВ, часы, принимаемого по времени сжигания 1 час;

0,0036 – коэффициент перевода граммов в тонны и секунд в часы.

Расчет произведён для перечня веществ, плата за которые предусмотрена методикой [154], масса которых и представлен в таблице 4.9

Таблица 4.9 – Массы загрязняющих веществ, таксы их исчисления и размер вреда, причинённый отдельными ЗВ [составлено автором]

Наименование ЗВ	O_{ϕ} , г/с	$M_{ОНМУ}$, т	H_i , руб./т	$В_{ОНМУ}$, руб
Углерод (C)	15,504894	0,055818	5000,0	413,05
ДиАлюминий триоксид (в пересчете на Al)	0,402544	0,001449	50000,0	107,24

Продолжение таблицы 4.9

Наименование ЗВ	Оф, г/с	М _{онм} , т	Н _и , руб./т	В _{онм} , руб
Железа оксид (в пересчете на Fe)	0,298016	0,001073	0,0	0,00
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)	0,272718	0,000982	14475000,0	21032,78
Магний оксид (в пересчете на Mg)	0,201828	0,000727	50000,0	53,77
Фосфор (V) оксид	0,055044	0,000198	50000,0	14,66
Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)	0,011676	0,000042	50000	3,11
Азота диоксид (NO ₂)	0,008618	0,000031	64289	2,95
Хром (в пересчете на хрома (VI) оксид)	0,010564	0,000038	500000	28,14
Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)	0,004448	0,000016	5235000	124,06
Никель оксид (в пересчете на никель Ni)	0,003336	0,000012	500000	8,89
Кобальт оксид (в пересчете на Co)	0,001668	0,000006	500000	4,44
Ртуть оксид (в пересчете на Hg)	0,000278	0,000001	13650000	20,22

Таким образом, размера вреда, причинённого атмосферному воздуху при сжигании 1 тонны НЦСО (В_{онм}) составляет 21813,31 рублей, что при сжигании 3300 тонн составит 71 983 930,52 рублей.

4.2.7 Расчет предотвращённого экологического ущерба атмосферному воздуху при внедрении технологии утилизации НЦСО

Расчет предотвращенного экологического ущерба (далее – ПЭУ) производился по Методике [106] по формуле 4.9:

$$Y_{пр\ r}^a = Y_{уд\ r}^a \cdot (M_1^a - M_2^a) \cdot K_э^a \cdot J_d, \quad (4.9)$$

где $Y_{уд\ r}^a$ - величина экономической оценки удельного ущерба от выбросов ЗВ в атмосферу с учетом экономического района расположения предприятия, руб./усл. тонн (в качестве экономического района выбран Уральский экономический район, где находится несколько предприятий отрасли, поэтому принята равной 52,2 руб./усл. тонн);

$K_э^a$ – коэффициент ситуации и экологической значимости (принят для Уральского экономического района равным 1,7);

J_d - индекс дефлятор, принятый равным 10,7 с учетом периода (1999-2025) гг.

M_1^a, M_2^a – приведённая масса выбросов ЗВ (формула 4.10) для экономического района в целом:

$$M_r^a = \sum_{i=1}^N m_i^a K_{эi}^a \quad (4.10)$$

Где K_{zi}^a – коэффициент относительной эколого-экономической опасности ЗВ;

N – количество групп ЗВ;

m_i^a – масса выбросы ЗВ в атмосферу (принята за удельное выделение ЗВ при сжигании 1 тонны НЦСО).

Расчеты приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Параметры для расчета предотвращённого экологического ущерба [составлено автором]

Наименование ЗВ	m_i^a (q, кг/т)	K_{zi}^a	M_r^a , т	Наименование ЗВ*	m_i^a (q, кг/т)	K_{zi}^a	M_r^a , т
Углерода оксид (CO)	117,869	0,4	44,24	Цинк оксид (в пересчете на Zn)	0,059	33,5	1,98
Углерод (C)	55,773	33,5	4790,94	Марганец и его соединения (в пересчете на Mn)	0,042	500,0	21,00
ДиАлюминий триоксид (в пересчете на Al)	1,448	33,5	48,51	Азота диоксид (NO ₂)	0,031	16,5	0,51
Железа оксид (в пересчете на Fe)	1,072	33,5	35,91	Хром (в пересчете на хрома (VI) оксид)	0,038	1670	63,46
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на Pb)	0,981	5000,0	4905,00	Мышьяк, неорганические соединения (в пересчете на As)	0,016	500	8,00
Магний оксид (в пересчете на Mg)	0,726	33,5	24,32	Никель оксид (в пересчете на никель Ni)	0,012	500	6,00
Титан диоксид (в пересчете на Ti)	0,156	10,0	1,56	Кобальт оксид (в пересчете на Co)	0,006	10	0,06
Фосфор (V) оксид	0,198	33,5	6,63	Кадмий оксид (в пересчете на Cd)	0,002	5000	10,00
Медь оксид (в пересчете на Cu)	0,084	500	42,00	Ртуть оксид (в пересчете на Hg)	0,001	5000	5,00

Таким образом, предотвращенный экологический ущерб атмосферному воздуху при использовании предлагаемого способа утилизации, исключая сжигание составит 6 737 290,82 руб./тонну НЦСО, а в пересчете на 3300 тонн – 22 233 059 709,90 руб. (22,233 миллиарда рублей).

4.2.8 Расчет экономического эффекта и инвестиционной привлекательности природоохранного мероприятия

Расчет проводится для каждого полученного состава по отдельности с условием выбора одного приоритетного способа утилизации НЦСО с учетом нахождения на одном из предприятий отрасли 3300 тонн НЦСО. В силу круглосуточного режима работы предприятия 365 дней в году (в т.ч. площадок сжигания) число сжиганий НЦСО и число операций по

утилизации НЦСО с получением товарных продуктов принимается равным 9 тоннам в сутки, при этом с учетом выхода конечного товарного продукта для минеральных почвенных добавок составит 1980 тонн (при утилизации 3300 тонн НЦСО), а для комплексного органоминерального мелиоранта 33 000 тонн (при утилизации 3300 тонн НЦСО).

Чистый поток денежных средств (годовой экономический эффект) рассчитывается по формуле 4.11 (таблица 4.11):

$$NCF_t = (E_{\text{до лим } t} + P_t - C_{\text{экспл } t}) \cdot (1 - R_{\text{пр}}) + E_{\text{сверх лим } t} - IC_t + A_t, \quad (4.11)$$

где NCF_t – чистый поток платежей в году t , руб.;

$E_{\text{до лим } t}$ – экономия на платежах за НВОС до лимита в году t , руб. (в расчете не учитывается т.к. на обезвреживание сжиганием лимит не установлен, т.е. производится сверх лимитов);

P_t – выручка, получаемая при реализации товарного продукта, изготавливаемого по результатам природоохранного мероприятия в году t , руб. (в пересчете на утилизацию одной тонны НЦСО);

$R_{\text{пр}}$ – ставка налога на прибыль, доли ед. (в 2025 году равен 0,25);

$E_{\text{свыше лим } t}$ – экономия на платежах за НВОС свыше лимита в году t , руб. Принимается равной сумме платежей при сжигании 3300 тонн – 5 691 411,00 руб. за выбросы в атмосферный воздух и платежей за размещение золы после сжигания – 3 450 731,00 руб.;

$C_{\text{экспл } t}$ – годовые эксплуатационные затраты в году t , руб. (таблица 4.6);

IC_t – капитальные вложения в инвестиционный проект в году t , руб. (таблица 4.2);

A_t – годовая амортизация по капитальным вложениям инвестиционного проекта в году t , руб. (таблица 4.6)

Расчет экономической эффективности предлагаемой технологии проводится с учетом коэффициента дисконтирования, определяемого по формуле 4.12:

$$DF_t = \frac{1}{(1+i)^t}, \quad (4.12)$$

где i – ставка дисконтирования, доли ед. (значение принято согласно ключевой ставке Центробанка РФ, установленной 20.06.2025 на уровне 20%)

Далее произведён расчет дисконтированного денежного потока (DCF) по формуле (4.13):

$$DCF_t = NCF_t \cdot DF_t \quad (4.13)$$

Чистая дисконтированная стоимость (NPV) для оценки экономической эффективности предполагаемого способа утилизации рассчитана по формуле 4.14:

$$NPV = \sum_{t=0}^T NCF_t \cdot DF_t \quad (4.13)$$

Так монтаж и пусконаладочные работы можно осуществить в течение 1-2 месяцев временной интервал (год t) принят равным 1.

Таблица 4.11 – Экономическая оценка внедрения предлагаемого способа утилизации
[составлено автором]

Способ утилизации	Получение минеральных комплексных добавок				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Год	1				
IC _t , руб.	2500000,00	2500000,00	2500000,00	2500000,00	2500000,00
P _t , руб.	828025149,60	1320860805,00	1512212856,00	1297388796,00	1304408325,00
E _{сверх лим.} , руб.	5963007,25				
C _{экспл.} , руб.	752750130,00	720469530,00	824843382,00	707666619,00	711495444,00
A _t , руб.	204900,00				
NCF _t , руб.	60124171,95	57703122,00	65531155,95	56742901,20	57030070,50
DF _t , руб.	0,83				
DCF _t , руб.	50103476,62	48085935,00	54609296,62	47285751,00	47525058,75
NPV, руб.	50103476,62	48085935,00	54609296,62	47285751,00	47525058,75
Способ утилизации	Получение комплексного органоминерального мелиоранта				
	КОН 5%	КОН 10%	КОН 15%	H ₂ SO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 35%
Год	1				
IC _t , руб.	2500000,00	2500000,00	2500000,00	2500000,00	2500000,00
P _t , руб.	885539721,00	850031061,00	964842285,00	835947849,00	840159540,00
E _{сверх лим.} , руб.	5963007,25				
C _{экспл.} , руб.	805036122,00	772755489,00	877129374,00	759952578,00	763781403,00
A _t , руб.	210200,00	210200,00	210200,00	210200,00	210200,00
NCF _t , руб.	64050906,50	61629886,25	69457890,50	60669660,50	60956810,00
DF _t , руб.	0,83				
DCF _t , руб.	53375755,41	51358238,54	57881575,41	50558050,41	50797341,66
NPV, руб.	53375755,41	51358238,54	57881575,41	50558050,41	50797341,66

Так как показатель NPV больше 0 с учетом внедрения в первый год, можно сделать вывод об окупаемости предлагаемых способов утилизации НЦСО с получением товарных продуктов.

4.3 Экономическая оценка возможности использования разрабатываемых мелиорантов на объектах минерально-сырьевого комплекса

В настоящее время на территории России существует порядка 10 крупных предприятий химической промышленности, где происходит образование НЦСО, локализованных в границах крупных горнопромышленных районов (рисунок 4.1 [131, 134]), что создает возможности взаимодействия двух крупных отраслей народного хозяйства, где специальная техническая химия выступает в роли источника вторичного сырья для минерально-сырьевого комплекса (МСК).



Рисунок 4.1 – Локализация рассматриваемых предприятий химической промышленности относительно крупных горнопромышленных районов [134]

Такое взаимодействие наиболее ярко реализовалось в применении отбракованной продукции рассматриваемых предприятий, а также ЭМ с истекшим гарантийным сроком хранения. На их основе созданы и используются промышленные взрывчатые вещества различных марок, отличающиеся своей относительной эффективностью [5, 8] и снижением нагрузки на окружающую природную среду при проведении буровзрывных работ (БВР) [9, 215]. Примером обратного взаимодействия можно рассматривать использование жидких отходов «Башкирской содовой компании» при нейтрализации кислых сточных вод на ФКП «Авангард», расположенном в Стерлитамаке [111]. А возможным примером полного взаимодействия (МСК — производство нитратов целлюлозы — МСК) служит разработанный состав промышленного ВВ на основе утилизируемой НЦ-продукции, где в качестве сенсibilизатора выступает циркониево-карбонатный кек титан-магниевого производства (побочный продукт), складируемый в отвалах [25].

Возможность потенциального использования предлагаемых комплексных мелиорантов обоснована ежегодным приростом площади нарушенных земель промышленного назначения с 419,4 тыс. га (2017) до 499 тыс. га (2023) [59, 130, 134]. Согласно Государственному докладу «О состоянии и использовании земель в Российской Федерации в 2023 году» на 01.01.2024 года общая площадь нарушенных земель составляет 1164,5 тыс. га с увеличением относительно предыдущего года на 42,0 тыс. га [58].

При этом продолжается рост вовлечения новых территорий страны под нужды горнодобывающей промышленности, сопровождающийся увеличением площади нарушенных земель [141, 165]. Даже с учетом концентрации внимания государства и общества на проблеме

восстановления земель, для горнодобывающего сектора экономики она продолжает оставаться крайне актуальной [97].

В России наблюдаются замедленные темпы и зачастую низкое качество рекультивационных работ [165], рост числа объектов накопленного экологического ущерба (в том числе на территориях заброшенных промышленных объектов или вышедших из-под управления территорий промышленных предприятий). При этом наибольшие площади необходимых для восстановления земель находятся в границах Уральского и Сибирского федеральных округов, на территории которых находятся одноименные горнопромышленные районы [76, 175]. В настоящее время проведено достаточное количество исследований по применению отходов различных сфер хозяйства для нужд рекультивации, в том числе для предприятий горнодобывающей промышленности [223, 229,]. Например, к ним относятся золошлаковые отходы ТЭС [116], шламы содового производства [80], отходы обогащения железных руд [24].

Известны успешные примеры применения и осадков сточных вод: при рекультивации объектов размещения отходов обогащения лопаритовых и железных руд [24, 89], территории самоизливов кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна [109]; в виде источника органического вещества в композиции со сталеплавильными шлаками [219], а также при улучшении качества почв в зоне воздействия металлургического предприятия, где осадки сточных вод смешивали с отходами и золой бурых углей, обогащенных калийным удобрением [223].

Таким образом, оценивая себестоимость предлагаемого органоминерального мелиоранта, предполагаемые рынки сбыта и примеры практического использования в их качестве различного сырья можно говорить о высоком потенциале разработанных составов для использования при рекультивации нарушенных земель горного производства.

4.4 Выводы по главе 4

1. Предлагаемая технологическая схема может быть реализована с использованием простого и недорогого оборудования, с учетом его аналогичного использования на рассматриваемых предприятиях химической промышленности и возможности его самостоятельного изготовления. Выход товарного продукта в виде комплексного органоминерального мелиоранта составляет 10 тонн, минеральных почвенных добавок – 0,6 тонн на 1 утилизируемую тонну НЦСО соответственно. Технологическая схема может быть масштабирована на другие предприятия отрасли, в том числе при рекультивации вышедших из эксплуатации шламонакопителей.

2. По результатам проведенного расчета утилизации 1 тонны НЦСО с получением товарных продуктов установлено, что себестоимость составов минеральных комплексных

добавок составляет $(214,44 \div 249,95)$ тысяч рублей, комплексного минерального мелиоранта – $(25,33 \div 29,23)$ тысяч рублей, что обуславливается различным соотношением выхода товарного продукта при утилизации НЦСО. Таким образом, приоритетное получение комплексных органоминеральных мелиорантов подтверждается и более выгодными экономическими показателями.

3. С учетом технологической простоты оборудования и его монтажа, а также возможности начала реализации природоохранного мероприятия в течение первого года после внедрения, при технических мощностях производственной линии по утилизации не менее 9 тонн НЦСО в сутки, с учетом реализации каждого из полученных товарных продуктов срок окупаемости составит 1 год с момента внедрения (в пересчете на 3300 тонн накопленных НЦСО на одном из предприятий отрасли).

4. Экономическая эффективность подтверждается исключением платы за негативное воздействие на атмосферный воздух при сжигании на открытых площадках 1 тонны НЦСО равной 1559,62 руб. (на 3300 тонн – 5,14 млн руб.), а также платы за размещения 1 тонны золы после сжигания 1 тонны НЦСО – 2654,00 руб. (на 3300 тонн – 816,26 тысяч руб.). Внедрение технологии утилизации также исключает вред, нанесённый атмосферному воздуху при сжигании, составляющий 21 813,31 руб./тонну НЦСО (на 3300 тонн – 71,98 млн руб.). Предотвращённый экологический ущерб при исключении сжигания НЦСО составит 6,74 млн руб. в пересчете на 1 тонну и 22,23 млрд руб. в пересчете на 3300 тонн.

5. Предлагаемая технология утилизации с получением товарных продуктов, главным образом, комплексных органоминеральных мелиорантов имеет высокий потенциал применения с учетом локализации крупных предприятий, где происходит образование НЦСО внутри крупных горнопромышленных районов при рекультивации нарушенных земель объектов минерально-сырьевого комплекса Российской Федерации и отличается востребованностью на рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается комплексное решение актуальной научной задачи – снижения негативного воздействия на компоненты окружающей среды и уровня техногенной опасности от НЦСО химической промышленности, объектов их временного накопления и обезвреживания методом сжигания за счет создания технологии утилизации отхода с получением удобрений-мелиорантов.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Исследованы процессы утилизации и обезвреживания НЦСО различными методами, позволяющие определить получение удобрений-мелиорантов, как приоритетный.

2. Экспериментально определены средние удельные показатели выделения соединений-металлов, образующиеся при горении НЦСО с обоснованием методологии их определения, исходя из элементного состава отхода.

3. Установлена возможность формирования устойчивых ореолов загрязнения продуктами неполного горения на значительной площади по ряду компонентов при горении 1 тонны НЦСО с коэффициентами контрастности по ПДКм.р./с.с.. (1,5-248,8) раз, что может усугубляться при аварийных ситуациях на объектах накопления отхода по всем веществам, находящимся в составе НЦСО.

4. Установлены эффективные концентрации и дозировка реагентов-деструкторов (гидроксида калия и серной кислоты), а также температурные режимы для получения экологически безопасных комплексных минеральных добавок и комплексных минеральных мелиорантов с учетом добавления органической составляющей, а также полной деструкцией НЦ и ЭМ в отходе.

5. Вегетационный опыт доказывает положительный эффект при однократном внесении минимальной дозы полученных составов мелиорантов (по общему азоту 120 кг/га) по ряду показателей вегетационных сосудов, главным образом, приросту наземной и корневой биомассы растений, а также отсутствием фитотоксичности при внесении указанных доз мелиоранта.

6. Доказана экономическая целесообразность предлагаемого способа утилизации с учетом наличия рынков сбыта в районах расположения крупнейших предприятий по производству НЦ и ЭМ (в т.ч. в границах крупных горнопромышленных районов), а также востребованностью мелиорантов.

Полученные результаты диссертационного исследования могут быть использованы для проектирования и внедрения комплексных решений по утилизации НЦСО. Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает исследования, направленные на установление

механизмов формирования устойчивого почвенно-растительного покрова при использовании разработанных комплексных мелиорантов в условиях полевого опыта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство № 1840418 А1 СССР, МПК C02F 1/54 (2006.01), C02F 101/38 (2006.01), C02F 103/34 (2006.01) Способ очистки сточных вод от коллоидных частиц нитроцеллюлозы : № 3107429/15 : заявл. 07.02.1985 : опубл. 10.03.2007 / Ш. М. Рахманкулов, Г. Ф. Шарифзянова, В. С. Куцак; заявитель Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов. – 4 с.
2. Агзамов, Р. З. Биологические методы утилизации отходов производства нитроцеллюлозы / Р. З. Агзамов, А. С. Сироткин, О. Б. Братилова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета – 2012. – Т. 15. – № 20. – С. 172-175.
3. Агзамов, Р. З. О возможности инициирования деструкции нитратов целлюлозы компонентами навозной массы / Р. З. Агзамов, А. С. Сироткин, А. Н. Шулаева // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 403-405.
4. Агзамов, Р. З. Об обоснованности щелочного гидролиза нитратов целлюлозы в технологиях утилизации шламов / Р. З. Агзамов, Т. В. Лапшина, И. У. Абитаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 212-214.
5. Акинин, Н. И. Разработка пороховых водно-гелевых составов пониженной экотоксичности / Н. И. Акинин, В. Э. Анникова, Д. И. Михеев [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 2. – С. 81-88. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-81-88.
6. Алексеева, Т. П. Мелиоранты на основе торфа для очистки почвы от нефтяных загрязнений / Т. П. Алексеева, Т. И. Бурмистрова, Л. Д. Стахина [и др.] // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – № 1(9). – С. 5-12.
7. Альмашев, Р. О. Определение металлосодержащих компонентов в составе порохов / Р. О. Альмашев, А. В. Косточко // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 20. – С. 41-44.
8. Анников, В. Э. Оценка экологической безопасности при утилизации артиллерийских боеприпасов / В. Э. Анников, Н. И. Акинин, Д. И. Михеев [и др.] // Взрывное дело. – 2014. – № 111-68. – С. 275-282.
9. Анников, В. Э. Результаты сравнительного воздействия взрывов зарядов геляпора, нитронита и аммонита при разделке негабаритных блоков / В. Э. Анников, В. М. Губайдуллин, И. В. Бригадин [и др.] // Взрывное дело. – 2018. – № 121-78. – С. 111-123.
10. Антишин, Д. В. Деактивация экотоксикантов производств оборонной промышленности в почвогрунте / Д. В. Антишин, Д. С. Лебедева, Е. А. Стручинская [и др.] // Вода: химия и экология. – 2023. – № 8. – С. 61-66. DOI: 10.58551/20728158_2023_8_61.

11. Антишин, Д. В. Оценка загрязнения почвогрунта эфирами целлюлозы территорий ФГУП "по КХК Енисей" / Д. В. Антишин, А. В. Кошкин, Д. С. Лебедева, Е. А. Стручинская // Решетневские чтения : Материалы XXVII Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. В 2-х частях, Красноярск, 08-10 ноября 2023 года. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 648-649.
12. Бедарева, О. М. Подбор оптимального состава травосмеси и нормы высева для создания дернового покрытия в условиях Северо-западного региона / О. М. Бедарева, Т. Н. Троян, Л. С. Мурачева [и др.] // Известия КГТУ. – 2018. – № 48. – С. 121-128.
13. Белозёров, В. Б. Открытая трещиноватость баженовской свиты и перспективы её разработки / В. Б. Белозёров // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 150-158.
14. Бережная, Я. Д. Анализ донных отложений шламонакопителя / Я. Д. Бережная, А. С. Машихина, А. Н. Овчинников // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Красноярск, 22–23 апреля 2021 года. – Красноярск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – С. 413-414.
15. Бережная, Я. Д. Исследование свойств производственных отходов / Я. Д. Бережная, А. Н. Овчинников // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Красноярск, 22–23 апреля 2021 года. – Красноярск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – С. 415-416.
16. Бортникова, С. Б. Результаты экспериментов по фиторемедиации сульфидных отходов хвостохранилищ овсом посевным (*Avena sativa*) / С. Б. Бортникова, В. С. Артамонова, Н. А. Абросимова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 11. – С. 7-23. DOI: 10.18799/24131830/2022/11/3762.
17. Брындина, Л. В. Использование осадков сточных вод в качестве компонента органического удобрения / Л. В. Брындина, Р. В. Момот, А. Ю. Корчагин [и др.] // Проблемы региональной экологии. – 2025. – № 1. – С. 5-10. DOI: 10.24412/1728-323X-2025-1-5-10.

18. Ваганов, К. А. Результаты применения пороховых генераторов давления акустических для интенсификации добычи нефти / К. А. Ваганов // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 1(33). – С. 36-37.
19. Валишина, З. Т. Кинетические особенности превращения нитратов целлюлозы в водном растворе аммиака / З. Т. Валишина, А. В. Косточко, М. В. Лузянина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 13. – С. 66-69.
20. Валишина, З. Т. Утилизация отходов производства нитратов целлюлозы. Сообщение № 2 / З. Т. Валишина, Романова М. А., Гафарова Г. Х. [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 9. – С. 140-143.
21. Валишина, З. Т. Химическая стойкость нитратов целлюлозы и композитов на их основе : [монография] / З. Т. Валишина, Г. М. Храпковский, В. К. Мингазова [и др.] ; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. - 244 с. - ISBN 978-5-7882-3074-0. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.ru/catalog/product/2069271> (дата обращения: 04.03.2025). – Режим доступа: по подписке.
22. Вдовина, Н.П. Химическая стойкость нитратов целлюлозы: обзор. / Н. П. Вдовина, А. А. Корчагина, И. А. Будаев // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2023. – Т. 66. – Вып. 5. – С. 6-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6725.
23. Викторov, С. Д. Теория – техника – технология взрывных работ с применением конверсионных ВВ в процессах горного производства / С. Д. Викторov, Франтов А. Е., Закалинский В. М.. – М.: Институт проблем комплексного освоения недр РАН, 2019. – 384 с.
24. Водолеev, А. С. Реабилитация техногенно-нарушенных территорий агломерационного производства / А. С. Водолеев, О. С. Андреева, М. А. Захарова [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – № 8(1424). – С. 92-99.
25. Вольф, И. Г. Разработка экономичного промышленного взрывчатого вещества с использованием утилизируемых порохов и отходов производства / И. Г. Вольф, Э. Н. Ибрагимов, Д. Р. Гарифов [и др.] // Альманах Пермского военного института войск национальной гвардии. – 2022. – № 2(6). – С. 17-22.
26. Гайдамака, С. Н. Анаэробное разложение высококонцентрированных нитроцеллюлозосодержащих отходов / С. Н. Гайдамака, М. А. Гладченко, И. В. Корнилов [и др.] // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2023. – № 5(410). – С. 87-102. DOI: 10.15518/isjaee.2023.05.087-102.
27. Ганигин, С. Ю. Проведение сравнительных испытаний на полноту детонации штатного гранипора ФМ и гранипора, получаемого вакуумированием в масле канальных

пироксилиновых порохов / С. Ю. Ганигин, А. Ю. Мурзин, О. С. Рахманин [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 5. – С. 36-40.

28. Генъш, К. В. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии / К. В. Генъш, Колосов П. В., Базарнова Н. Г. // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.63-66.

29. Гиндич, В. И. Технология пироксилиновых порохов. Т. 1. Производство нитратов целлюлоз и регенерация кислот / под общей ред. А.Г. Корсакова – Казань.: Татарское газетно-журнальное издательство, 1995. – 563 с.

30. Гисматулина, Ю. А. Синтез нитратов целлюлозы из легковозобновляемого недревесного сырья / Ю. А. Гисматулина // Ползуновский вестник. – 2018. – № 1. – С. 125-130. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.01.024.

31. Гладченко, М. А. Исследование процесса твердофазной аэробной ферментации нитроцеллюлозосодержащего осадка сточных вод методом лабораторного моделирования / М. А. Гладченко, С. Н. Гайдамака, В. П. Мурыгина [и др.] // Химическая физика. – 2015. – Т. 34. – № 6. – С. 30. DOI 10.7868/S0207401X15060047.

32. Голубев, А. Е. Современные достижения при получении и модификации нитратов целлюлозы / А. Е. Голубев, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров [и др.] // Российский химический журнал. – 2015. – Т. 59. – № 5-6. – С. 98-112.

33. Горст, А. Г. Пороха и взрывчатые вещества: Учебник для вузов / А. Г. Горст ; [3-е изд., перераб.] – М.: Машиностроение, 1972. – 208 с.

34. ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. – Введ. 01.07.1986. – М.: Издательство стандартов. – 2004 г.

35. ГОСТ 20432-83 Удобрения. Термины и определения. – Введ. 01.07.1984. – М.: Изд-во стандартов. – 1983 г

36. ГОСТ 20432-83 Удобрения. Термины и определения. – Введ. 01.07.1984. – М.: Издательство стандартов. – 1992 г.

37. ГОСТ 26483-85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО. – Введ. 01.01.1986. – М.: Издательство стандартов. – 1985 г.

38. ГОСТ 26712-85 Удобрения органические на основе отходов животноводства. Требования к отбору проб. – Введ. 01.01.1987. – М.: Издательство стандартов. – 1995 г.

39. ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Методы определения влажности и сухого остатка. – Введ. 01.01.1987. – М.: Издательство стандартов. – 1986 г.

40. ГОСТ 26714-85 Удобрения органические. Методы определения золы. – Введ. 01.01.1987. – М.: Издательство стандартов. – 1986 г.

41. ГОСТ 27979-88 Удобрения органические. Метод определения рН. – Введ. 01.01.1990. – М.: Издательство стандартов. – 1989 г.
42. ГОСТ 27980-88 Удобрения органические. Методы определения органического вещества. – Введ. 01.01.1990. – М.: Издательство стандартов. – 1989 г.
43. ГОСТ 33830-2016 Удобрения органические на основе отходов животноводства. Технические условия. – Введ. 01.01.2018. – М.: Стандартиформ. – 2020 г.
44. ГОСТ 8676-58. Пороха. Метод определения теплоты горения. – Введ. 01.07.1958. – М.: Изд-во стандартов. – 1969 г.
45. ГОСТ EN 13535-2013 Удобрения и известковые материалы. Классификация. – Введ. 01.01.2015. – М.: Стандартиформ. – 2020 г.
46. ГОСТ В 5768-75 Нитроцеллюлозы. Методы испытаний. Определение содержания золы. – Введ. 01.07.1976. – М.: Стандартиформ. – 2018 г.
47. ГОСТ В 5769-75 Нитроцеллюлоза. – М.: Стандартиформ. – 2018.
48. ГОСТ В 5769-75 Нитроцеллюлоза. Методы определения вязкости. – Введ. 01.07.1976. – М.: Стандартиформ. – 2018 г.
49. ГОСТ В 9195-75. Нитроцеллюлоза. Методы подготовки образцов к испытаниям. – Введ. 01.07.1976. – М.: Стандартиформ. – 2018 г.
50. ГОСТ В 9196-75 Нитроцеллюлоза. Методы определения содержания влаги. – Введ. 01.07.1976. – М.: Стандартиформ. – 2018 г.
51. ГОСТ Р 34103-2017 Удобрения органические. Термины и определения. – Введ. 01.07.2018. – М.: Стандартиформ. – 2020 г.
52. ГОСТ Р 53117-2008. Удобрения органические на основе отходов животноводства. Технические условия. – Введ. 01.01.2010. – М.: Стандартиформ. – 2020 г.
53. ГОСТ Р 53691 Ресурсосбережение. Обращение с отходами Паспорт отхода I-IV класса опасности Основные требования. – Введ. 01.01.2011. – М.: Стандартиформ. – 2019 г.
54. ГОСТ Р 54534-2011 Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель. – Введ. 01.01.2013. – М.: Стандартиформ. – 2019 г.
55. ГОСТ Р 54651-2011 Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия. – Введ. 01.01.2013. – М.: Стандартиформ. – 2012 г.
56. ГОСТ Р 57446-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация нарушенных земель и земельных участков. Восстановление биологического разнообразия. – Введ. 01.12.2017. – М.: Стандартиформ. – 2019 г.

57. ГОСТ Р ИСО 22030-2009 Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. – Введ. 01.01.2011. – М.: Стандартинформ. – 2019 г.
58. Государственный (национальный) доклад «О состоянии и использовании земель в Российской Федерации в 2023 году» – 2024. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/410403214/?ysclid=mct95tv7lj237129123> (дата обращения 06.04.2025). – Текст: электронный.
59. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году». – 2024. – URL: https://mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2023_/ (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.
60. Гришнова, В. И. Разработка метода анализа хлора в альтернативном топливе из твёрдых бытовых отходов / В. И. Гришнова // Вестник Калужского университета. – 2023. – № 2(59). – С. 22-25. DOI: 10.54072/18192173_2023_2_22.
61. Давыдов, Д. Ф. Переработка (утилизация) боеприпасов и порохов и адаптация продуктов их утилизации для промышленных целей / Д. Ф. Давыдов, А. В. Рябов, В. В. Федосеев [и др.] // Горная промышленность. – 2018. - № 3(139). – С. 76-78.
62. Дашко, Р. Э. Многокомпонентный состав сапропелей как основа для совершенствования техники и технологии их дегидратации / Р. Э. Дашко, Д. Ю. Власов, З. В. Пушина [и др.] // Russian Journal of Earth Sciences. – 2023. – Т. 23. – № 2. – С. 2002. – DOI: 10.2205/2023ES000840.
63. Демаков, В. А. Изучение процессов микробного метаболизма органических нитросоединений и разработка эффективного биокатализатора для их биотрансформации и биodeградации. / В. А. Демаков, А. Ю. Максимов, Ю. Г. Максимова [и др.] // Вестник Пермского федерального исследовательского центра – 2020. – № 2. – С. 23-35. DOI: 10.7242/2658-705X/2020.2.3.
64. Дзюба, Е. А. Определение местного фонового содержания некоторых макро- и микроэлементов в почвах Пермского края / Е. А. Дзюба // Географический вестник. – 2021. – № 1(56). – С. 95-108. DOI: 10.17072/2079-7877-2021-1-95-108.
65. Жегров, Е. Ф. Химия и технология баллистических порохов, твёрдых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология : [монография] / Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милёхин, Е. В. Берковская ; ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз». – Москва : РИЦ МГУП им. Федорова, 2011. – 551 с. : ил., табл.. – В надзаг.: Федерал. центр двойных технологий «Союз». – 500 экз. – ISBN 978-5-8122-1122-6.

66. Жегров, Е. Ф. Химия и технология баллистических порохов, твёрдых ракетных и специальных топлив. Т. 1. Химия : [монография] / Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милёхин, Е. В. Берковская ; ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз». – Москва : РИЦ МГУП им. Федорова, 2011. – 400 с. : ил., табл.. – В надзаг.: Федерал. центр двойных технологий «Союз». – 500 экз. – ISBN 978-5-8122-1121-9.
67. Журбицкий, З. И. Теория и практика вегетационного метода / З. И. Журбицкий. – М.: «Наука», 260 с.
68. Забелин, Л. В. Защита окружающей среды в производстве порохов и твёрдых ракетных топлив / Л. В. Забелин, Р. В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 174 с.
69. Забокрицкий, А. А. Изучение комплекса физико-химических и биотехнологических параметров, обеспечивающих оптимальные условия биологической деструкции нитроцеллюлозы / А. А. Забокрицкий, Д. Ю. Савиных // Деревообрабатывающая промышленность. – 2018. – № 4. – С. 90-94.
70. Забокрицкий, А. А. Микроорганизмы - биодеструкторы нитроцеллюлозы и перспективы создания на их основе новых эффективных биологических препаратов экологического назначения / А. А. Забокрицкий, Д. Ю. Савиных // Деревообрабатывающая промышленность. – 2018. – № 3. – С. 67-71.
71. Забокрицкий, А. А. Обзор современных методов нейтрализации и разложения нитроцеллюлозы / А. А. Забокрицкий, Д. Ю. Савиных // Деревообрабатывающая промышленность. – 2018. – № 3. – С. 50-56.
72. Зельдович, Я. Б. Теория нестационарного горения пороха / Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. – М.: Наука, 1975. – 132 с.
73. Зубарев, Ю. Н. Влияние нормы высева на формирование густоты газонных фитоценозов на основе трав отечественной селекции / Ю. Н. Зубарев, Я. В. Субботина, М. А. Стряпунина // Пермский аграрный вестник. – 2018. – № 2(22). – С. 49-54.
74. Ибрагимов, Э. Н. Утилизация устаревших артиллерийских порохов в изделия гражданской продукции / Э. Н. Ибрагимов, И. Г. Вольф, Г. Э. Кузьмицкий // Альманах Пермского военного института войск национальной гвардии. – 2021. – № 4(4). – С. 155-160.
75. Иванникова, Н. А. Применение органоминеральных смесей для повышения плодородия почвы / Н. А. Иванникова, А. В. Нефедов // Орошаемое земледелие. – 2017. – № 4. – С. 17-18.
76. Иванов, А.Н. Проблемы восстановления земель, нарушенных при разработке месторождений полезных ископаемых / А. Н. Иванов, М. Н. Игнатьева, В. В. Юрак [и др.] //

Известия Уральского государственного горного университета. – 2020. – № 4(60). – С. 218-227.
DOI: 10.21440/2307-2091-2020-4-218-227.

77. Иванова, Л. А. Оценка эффективности использования осадка сточных вод для рекультивации нарушенных территорий в Кольской субарктике (на примере песчаного карьера) / Л. А. Иванова, М. В. Слуковская, Е. А. Красавцева // Записки Горного института. – 2024. – Т. 267. – С. 444-452.

78. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В. Б. Ильин // Почвоведение. – 2007. – № 9. – С. 1112-1119.

79. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение : [монография] / В. Б. Ильин, отв. ред. А. И. Сысо ; Российская акад. наук, Сибирское отделение, Ин-т почвоведения и агрохимии. – Новосибирск : Изд-во Сибирского отделения Российской акад. наук, 2012. – 152 с. – 500 экз. – ISBN 978-5-7692-1229-1.

80. Калинина, Е. В. Снижение токсичных свойств шламов содового производства с последующей их утилизацией / Е. В. Калинина, Л. В. Рудакова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 85-96.

81. Квиткина, А. К. Влияние соотношения C:N на разложение фитомассы кукурузы при изменении содержания эндогенного и экзогенного азота / А. К. Квиткина, А. А. Ларионова, Д. М. Дударева [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2017. – № 2. – С. 78-83.

82. Колмаков, Г. В. Химическая утилизация отходов нитратов целлюлозы / К. М. Колмаков, Г. В. Козлов, А. Е. Розен [и др.] // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 8. – С. 75-81. DOI: 10.7868/S0207401X17080076.

83. Комаров, В. И. Оценка применения фосфоритной муки и динамика фосфатного режима почв / В. И. Комаров, Н. А. Комарова, А. В. Гришина [и др.] // Агрохимический вестник. – 2008. – № 6. – С. 32-34.

84. Коротков, А. И. Зависимость температурного коэффициента скорости горения пороха при атмосферном давлении от температуры пороха / А. И. Коротков, О. И. Лейпунский // Физика взрыва / Акад. наук СССР, Ин-т хим. физики. – [М.] : Изд-во Акад. наук СССР, 1952 – .Сборник № 2 экспериментальных научно-исследовательских работ в области физики взрыва / Отв ред.: М. А. Садовский и А. Ф. Беляев. – 1953. – 230 с., [12] л. вкл. – В экз. деф. с.: 16-17, 166, 180, 212.

85. Корчагина, А. А. Нитраты целлюлозы из недревесного сырья / А. А. Корчагина // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4-1. – С. 179-183.

86. Корчагина, А. А. Синтез нитратов целлюлозы из целлюлозы мискантуса гигантского сорта Камис, полученной в условиях опытно-промышленного производства / А. А.

Корчагина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13. – № 3. – С. 392–401. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-3-392-401.

87. Косточко, А. В. Пороха, ракетные твердые топлива и их свойства. Физико-химические свойства порохов и ракетных твердых топлив : учебное пособие / А. В. Косточко, Б. М. Казбан ; Федеральное агентство по образованию, Казанский государственный технологический университет. – Москва : ИНФРА-М, 2025. – 400 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-16-020060-6. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.ru/catalog/product/2156148> (дата обращения: 05.03.2025). – Режим доступа: по подписке.

88. Котова, З. П. Фитодиагностика нового биоорганического удобрения на основе торфа / З. П. Котова, Т. А. Данилова, Н. В. Парфенова // Агрохимический вестник. – 2023. – № 3. – С. 74-79. DOI: 10.24412/1029-2551-2023-3-016.

89. Красавцева, Е. А. Коммунальные стоки в опытах по рекультивации отходов обогащения лопаритовых руд / Е. А. Красавцева, Т. Т. Горбачева, Л. А. Иванова [и др.] // Вода и экология: проблемы и решения. – 2021. – № 3(87). – С. 44-55. DOI: 10.23968/2305-3488.2021.26.3.44-55.

90. Кривенко, И. В. Анализ способов очистки сточных вод в производстве нитратцеллюлозных энергетических материалов / И. В. Кривенко, В. В. Наместников // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 26. – № 9. – С. 55-66.

91. Ксенофонтов, С. И. Дисперсные частицы в продуктах горения порохов / С. И. Ксенофонтов, А. Н. Лепаев // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. – 2012. – № 4(76). – С. 90-96.

92. Куликов, А. В. Исследование возможности переработки отходов производства нитратов целлюлозы в щавелевую кислоту / А. В. Куликов, В. А. Хрячков, Р. Н. Яруллин [и др.] // Российский химический журнал. – 2016. – Т. 60. – № 4. – С. 101-105.

93. Ласкин, Б. М. Утилизация отходов нитроцеллюлозы / Б. М. Ласкин, И. А. Блинов, О. Н. Вознюк [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 404-411.

94. Лебедева, Д. С. Определение содержания нитроцеллюлозы в грунте промышленных площадок / Д. С. Лебедева, Е. А. Стручинская, А. А. Владимирова // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Красноярск, 20–21 апреля 2023 года. – Красноярск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2023. – С. 527-529.

95. Лебедева, Е. А. Полиакриламид в технологиях утилизации отходов нитроцеллюлозных производств / Е. А. Лебедева, С. А. Астафьева, В. Н. Стрельников [и др.] // Российский химический журнал. – 2013. – Т. 57. – № 1. – С. 36-41.
96. Липин, В. А. Альтернативное сырье для получения нитроцеллюлозы / В. А. Липин, И. И. Петрова, Е. Д. Софронова // Химические волокна. – 2020. – № 3. – С. 68-71.
97. Лубенская, Н. А. Предпосылки для формирования и развития рынка услуг по рекультивации нарушенных земель / Н. А. Лубенская, С. В. Чмыхалова, В. Ю. Гришин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 10-1. – С. 88-100. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_101_0_88.
98. Лурье, Б. А. Гетерофазный щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1991. – Т. 33. – № 12. – С. 905-912.
99. Лурье, Б. А. Денитрация нитроцеллюлозы под действием водной азотной кислоты / Б. А. Лурье, В. В. Наместников, А. Ф. Махоткин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1991. – Т. 33. – № 8. – С. 1683-1690.
100. Лурье, Б. А. Кинетика и механизм химического превращения нитроцеллюлозы под влиянием водных растворов серной кислоты / Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1991. – Т. 33. – № 1. – С. 100-106.
101. Малышев, П. А. Применение смесей из торфа и сапропеля в животноводстве и растениеводстве / П. А. Малышев // Аграрный научный журнал. – 2024. – № 5. – С. 105-111. DOI: 10.28983/asj.y2024i5pp105-111.
102. Мальчевский, В. А. Щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / В. А. Мальчевский, Б. А. Лурье // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2000. – Т. 42 – № 7. – С. 1183-1191.
103. Маршаков, В. Н. Очаговый механизм горения нитроглицеринового пороха / В. Н. Маршаков, В. Г. Крупкин // Химическая физика. – 2023. – Т. 42. – № 3. – С. 42-48. DOI: 10.31857/S0207401X23030111.
104. Мелешко, В. Ю. О химической безопасности выжигания гексогенсодержащих взрывчатых веществ из артиллерийских снарядов. Обзор / В. Ю. Мелешко, Г. Я. Павловец, А. М. Червякова // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5. – № 1. – С. 95-109. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19006.
105. Мелешко, В. Ю. Подход к определению опасности отходов, образующихся при сжигании энергонасыщенных материалов / В. Ю. Мелешко, Ю. Л. Краснобаев, В. С. Кочелаевская [и др.] // Химическая безопасность. – 2018. – Т. 2. – № 2. – С. 272-285. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14121.

106. Методика определения предотвращенного экологического ущерба Госкомэкология России : издание официальное : утвержден Председателем 167 Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И.Даниловым-Данильяном 30 ноября 1999 г. – Москва, 1999. – 71 с.

107. Методические указания по определению количественного состава вредных продуктов образующихся при взрыве и горении / В. П. Ильин, С. П. Смирнов, В. Г. Кожевников [и др.]. – Дзержинск, Изд-во «ФГУП «ГНИИ Кристалл», 2005. – 22 с.

108. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / Сост. А. В. Кузнецов [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва, Изд-во ЦИНАО, 1992. – 61 с.

109. Митракова, Н. В. Эффективность рекультивации кислых сульфатных почв в районах угледобычи / Н. В. Митракова, Е. А. Хайрулина, С. М. Блинов [и др.] // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 266-278. DOI: 10.31897/PMI.2023.31.

110. М-МВИ 80-2008 Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. – Введ. 01.01.1990. – Санкт-Петербург.: ООО «Мониторинг». – 2008 г.

111. Мухаметов, А. А. Разработка технологии нейтрализации сточных вод производства "Авангард" / А. А. Мухаметов, Р. Н. Загидуллин, А. В. Воронин [и др.] // Экологические проблемы Южного Урала и пути их решения : Материалы Всероссийской научнопрактической конференции, Сибай, 24–26 мая 2017 года. – Сибай: Сибайская городская типография - филиал ГУП РБ Издательский дом "Республика Башкортостан", 2017. – С. 129-131.

112. Неверов, А. И. Способы уничтожения пиротехнических средств и патронов стрелкового оружия / А. И. Неверов, Д. Ф. Акрамов // Калашниковские чтения : Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции (В рамках II Молодежного форума студентов и курсантов оборонных специальностей вузов России "С именем Калашникова"), ФГБОУ ВО "ИжГТУ имени М.Т. Калашникова", 07 ноября 2019 года. – Ижевск: Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 2019. – С. 39-44.

113. Овчаренко, М. М. Анализ обеспеченности фосфором пахотных почв Кузбасса / М. М. Овчаренко, Р. В. Некрасов, О. И. Степанова // Агрохимический вестник. – 2024. – № 1. – С. 73-78. DOI: 10.24412/1029-2551-2024-1-013.

114. Омран, Ф. Ш. Изучение свойств энергетических мономеров как возможных пластификаторов нитроцеллюлозы / Ф. Ш. Омран, В. Д. Доценко, В. А. Сизов // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 10(259). – С. 116-119.

115. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу (утв. Президентом Российской Федерации 1 ноября 2013 г. № Пр-2573). – 2013. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70423098/?ysclid=mct9ofea6935522178> (дата обращения 01.03.2025). – Текст электронный.

116. Осокин, Н. А. Рекультивация нарушенных земель с применением промышленных отходов: оценка потенциала для российских регионов на примере золошлаков ТЭС / Н. А. Осокин, И. Ю. Золотова, Ю. В. Никитушкина // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26. – № 6. – С. 46-52. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-6-46-52.

117. Островский, Ю. В. Использование каталитических процессов для обезвреживания продуктов горения пироксилиновых порохов / Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, И. В. Куппа [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 4. – С. 419-426. DOI: 10.15372/KhUR20180409.

118. Отходы российской промышленности превысили исторический максимум [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.vedomosti.ru/esg/ecology/articles/2024/08/23/1057624-othodi-rossiiskoi-promishlennosti-previsili-istoricheskii-maksimum> (дата обращения 01.06.2025).

119. Павловец, Г. Я. Безопасная ликвидация взрывчатых веществ нитраминового ряда / Г. Я. Павловец, В. Ю. Мелешко, И. Д. Эпинатьев [и др.] // Химическая безопасность. – 2017. – Т. 1. – № 2. – С. 166-175. DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10991.

120. Панкратов, А. А. Наука и промышленность: опыт взаимодействия в решении задач химической безопасности / А. А. Панкратов, П. Г. Черенков, А. Б. Лифшиц // Химическая безопасность. – 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 238-255. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11448.

121. Патент № 2026830 С1 Российская Федерация, МПК C02F 3/34, 3/02. Способ биологической очистки сточных вод, содержащих нитроцеллюлозу : № 93026852/13 : заявл. 27.05.1993 : опубл. 20.01.1995 / Е. П. Исакова, А. Ф. Свиридов, Б. М. Балоян; заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью – Научно-производственное малое предприятие «Новэкотех». – 5 с.

122. Патент № 2055859 С1 Российская Федерация, МПК C10L 5/44, 5/14, 11/04. Способ получения топливных брикетов: № 92000481/04 : заявл. 14.10.1992 : опубл. 10.03.1996 / В. В. Мошев, В. Н. Ковров, И. И. Косиненко [и др.]; заявитель Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН. – 5 с.

123. Патент № 2091429 С1 Российская Федерация, МПК C10F 7/06, C10L 5/00. Состав для топливных брикетов и способ его изготовления : № 93019145/03 : заявл. 12.04.1993 : опубл. 27.09.1997 / В. Ф. Васильев, Б. С. Колесов, В. В. Ильин [и др.]; заявитель Производственное объединение «Рошальский химический комбинат им. А. А. Косякова». – 7 с.

124. Патент № 2205206 C1 Российская Федерация, МПК C10L 11/04, C10L 11/06. Растопочное средство: № 2001134909/04 : заявл. 25.12.2001 : опубл. 27.05.2003 / И. В. Белов, Н. Г. Ибрагимов, И. П. Иванова [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «ИНТАТЕРМ». – 6 с.

125. Патент № 2359925 C2 Российская Федерация, МПК C02F 9/02 (2006.01). Способ очистки сточных вод от нитратов целлюлозы : № 2006120235/15 : заявл. 27.12.2007 : опубл. 27.06.2009 / Р. Н. Яруллин, М. Ф. Хакимов, Х.З. Гиниятов [и др.] ; заявитель Федеральное казенное предприятие «Казанский государственный казенный пороховой завод» (ФКП КГ КПЗ). – 14 с.

126. Патент № 2496858 C1 Российская Федерация, МПК C10L 5/44 (2006.01), C10L 5/00 (2006.01), C10L 5/14 (2006.01). Способ изготовления топливных брикетов : № 2012110846/04 : заявл. 21.03.2012 : опубл. 27.10.2013 / И. В. Белов, Н. Г. Ибрагимов, И. П. Иванова [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Открытое акционерное общество «Сорбент». – 7 с.

127. Патент № 2813037 C1 Российская Федерация, МПК C02F 11/14 (2006.01). Способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы : № 2023116324 : заявл. 21.06.2023 : опубл. 06.02.2024 / М. А. Пашкевич, Ю. Д. Смирнов, Д. А. Патокин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 14 с.

128. Патент № 5414198 США, МПК C12N 1/00, 1/14. Degradation of nitrocellulose by combined cultures of Sclerotium Rolfsii ATCC 24459 and Fusarium Solan IFO 31093 : № 289813 : заявл. 12.08.1994 : опубл. 09.05.1995 / B. W. Brodman, A. Sharma, T. Shanmugasundaram, Y. Zhang; заявитель The United States of America as represented by the Secretary of the Army. – 8 с.

129. Патент № 5849984 США, МПК A62D 3/00 (2006.01). Method and system for treating waste nitrocellulose: N 856453 : заявл. 14.05.1997 : опубл. 15.12.1997 / Byung J. Kim, Hsin-Neng Hsieh, Fong-Jung Tai ; заявитель The United States of America as represented by the Secretary of the Army. – 5 с.

130. **Патокин, Д. А.** Оценка применимости шламов производства нитратов целлюлозы при рекультивации объектов минерально-сырьевого комплекса / **Д. А. Патокин** // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов участников XIX Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, 21–27 мая 2023 года / Санкт-Петербургский горный университет. Том 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2023. – С. 226-228.

131. **Патокин, Д. А.** Снижение техногенной нагрузки производств азотнокислых эфиров целлюлозы путём получения мелиорантов для объектов минерально-сырьевого

комплекса / **Д. А. Патокин** // Экологическая безопасность в условиях антропогенной трансформации природной среды : Материалы Всероссийской научной конференции молодых ученых, посвященной памяти Г.А. Воронова, Н.Ф. Реймерса и Ф.Р. Штильмарка, Пермь, 25–27 апреля 2024 года. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2024. – С. 297-301.

132. **Патокин, Д. А.** Утилизация промышленных отходов, как элемент экономики замкнутого цикла: на примере шламов, содержащих нитраты целлюлозы / **Д. А. Патокин** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология : Сборник докладов Международной научной конференции, Алушта-Белгород, 05–09 июня 2023 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 404-408.

133. Пашкевич, М. А. Минеральные мелиоранты на основе промышленных отходов, содержащих азотнокислые эфиры целлюлозы / М. А. Пашкевич, **Д. А. Патокин** // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6. – № 3. – С. 386-402. DOI: 10.34828/UdSU.2023.62.58.007.

134. Пашкевич, М. А. Направления использования нитроцеллюлозосодержащих отходов химической промышленности на объектах минерально-сырьевого комплекса / М. А. Пашкевич, **Д. А. Патокин** // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2023. – № 9-1. – С. 215-230. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_91_0_215.

135. Пашкевич, М. А. Оценка формирующейся техногенной нагрузки при открытом сжигании осадков сточных вод, содержащих нитраты целлюлозы / М. А. Пашкевич, **Д. А. Патокин** // Вестник евразийской науки. – 2025. – Т. 17. – № 1. – С. 1-13. – Введ. 01.01.1986. – М.: Издательство стандартов. – 1985 г.

136. Пашкевич, М. А. Утилизация нитроцеллюлозосодержащих отходов химической промышленности с получением минеральных почвенных добавок / М. А. Пашкевич, **Д. А. Патокин**, А. С. Данилов // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28. – № 6. – С. 10-17. DOI: 10.18412/1816-0395-2024-6-10-17.

137. Пендюрин, Е. А. Способ восстановления нарушенных территорий / Е. А. Пендюрин, А. В. Святченко, Н. Ю. Кирюшина // Вектор ГеоНаук. – 2022. – Т. 5. – № 1. – С. 83-89. DOI: 10.24412/2619-0761-2022-1-83-89.

138. Передерин, Ю. В. Переработка торфа: современное состояние технологий / Ю. В. Передерин, Е. Г. Анзельм, И. О. Усольцева // Ползуновский вестник. – 2024. – № 4. – С. 173-180. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.026.

139. Петрова, О. Е. Сульфатредуцирующие бактерии в биологической переработке промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу / О. Е. Петрова, М. Н. Давыдова, Н. Б.

Тарасова [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 43-45.

140. Петрова, О. Е. Трансформация нитроэфира целлюлозы сульфатредуцирующей бактерией *Desulfovibrio desulfuricans* 1388: специальность 03.00.07 «Микробиология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Петрова Ольга Евгеньевна. – Казань, 2004. – 114 с.

141. Петрова, Т. А. Виды мелиорантов для рекультивации техногенно нарушенных территорий горной промышленности / Т. А. Петрова, Э. Рудзиш // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 4. – С. 100-112. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_4_0_100.

142. Петрова, Т. А. Метод оценки эффективности мелиорантов при рекультивации нарушенных земель / Т. А. Петрова, Э. Рудзиш // Вестник евразийской науки. – 2021. – Т. 13. – № 6. – С. 1-12.

143. Петрова, Т. А. Рекультивация техногенно-нарушенных земель с применением осадков сточных вод в качестве мелиорантов / Т. А. Петрова, Э. Рудзиш // Записки Горного института. – 2021. – Т. 251. – С. 767-776. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.16.

144. ПНД Ф 12.1:2:2:2.3.2-03. Методические рекомендации отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления // Консультант-Плюс : справ.-правовая система.

145. ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005 Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода (ХПК) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – Введ. 01.01.2005. – Москва. – 2005 г.

146. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 (изд. 2005) Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерения содержания металлов в твердых объектах (почва, компосты, кеки, осадки сточных вод, пробы растительного происхождения) методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – Введ. 25.06.1998. – Москва. – 2005 г.

147. ПНД Ф 16.2:2:2.3.25-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерения содержания ртути общей в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях атомно-абсорбционным методом. – Введ. 06.08.2002. – М.: ФБУ «ФЦАО». – 2002 г.

148. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. – Введ. 10.10.2014 г. – М.: ФБУ "ФЦАО", 2014.

149. ПНДФ 14.1:2:4.135-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии. – Введ. 25.06.1998. – Москва. – 2008 г.

150. Постановление Правительства РФ № 492 от 17.04.2024 «О применении в 2024 и 2025 годах ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду». – 2024. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=479669&ysclid=mct9a8ty71293123937> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

151. Постановление Правительства РФ от 31.05.2023 № 881 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду». – 2023. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/406865936/?ysclid=mct9jcjral13329456> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

152. Похил, П. Ф. О механизме горения бездымных порохов // Физика взрыва / Акад. наук СССР, Ин-т хим. физики. – [М.] : Изд-во Акад. наук СССР, 1952 – .Сборник № 2 экспериментальных научно-исследовательских работ в области физики взрыва / Отв ред.: М. А. Садовский и А. Ф. Беляев. – 1953. – 230 с., [12] л. вкл. – В экз. деф. с.: 16-17, 166, 180, 212.

153. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 06.06.2017 г. № 273 «Об утверждении методов расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе». –. 2017. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=310516&ysclid=mct8qm8q7b710065699> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

154. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 28 января 2021 г. № 59 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды». –. 2021. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/400189242/?ysclid=mct98f2kgv197546265> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

155. Приказ Минприроды России (Министерство природных ресурсов и экологии РФ) от 04 декабря 2014 г. № 536. – 2016. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71196500/?ysclid=mct9kj5soa477682225> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

156. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 г. № 242 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». – 2017. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=488379&ysclid=mct8nqxndi747170321> (дата обращения 01.03.2025). – Текст: электронный.

157. РД-АПК 1.10.15.02-17. Методические рекомендации по технологическому проектированию систем удаления и подготовки к использованию навоза и помёта. – Введ. 01.09.2017. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех». – 2017 г.
158. Рожков, В. А. Методы изучения корневых систем в поле и лаборатории : учебно-методическое пособие : [для студентов специальности 260400 и 260500] / В. А. Рожков ; Министерство образования Российской Федерации, Рос. акад. с.-х. наук, Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования Моск. гос. ун-т леса. – Москва : Моск. гос. ун-та леса (МГУЛ), 2004. – 40 с. – ISBN (В обл.).
159. Романова, М. А. Обезвреживание осадков технологических сточных вод производства нитратов целлюлозы. Сообщение 1 / М. А. Романова, З. Т. Валишина, Р. А. Ибрагимов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 9. – С. 127-130.
160. Романова, С. М. Исследование возможности утилизации продуктов производств нитратов целлюлозы активным илом / С. М. Романова, В. И. Трескова, М. В. Шулаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 22. – С. 68-74.
161. Романова, С. М. Способ утилизации отходов производств энергонасыщенных материалов / С. М. Романова, А. М. Мадякина // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 11. – С. 165-169. DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_11_165.
162. Романова, С. М. Утилизация промышленных отходов предприятий по производству энергонасыщенных материалов химическим методом / С. М. Романова, А. М. Мадякина // Экологическая химия. – 2022. – Т. 31. – № 3. – С. 158-166.
163. Романова, С. М. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы (обзор) / С. М. Романова, А. М. Мадякина, Д. И. Сабирова, М. В. Хузеев // Химия растительного сырья. – 2016. - № 2. – С. 19-34. DOI 10.14258/jcprtm.2017021562.
164. Романова, С. М. Экологические аспекты производства азотнокислых эфиров целлюлозы / С. М. Романова, А. М. Мадякина, З. Г. Ахтямова [и др.] // Естественные и технические науки. – 2024. – № 12(199). – С. 167-173. DOI: 10.25633/ETN.2024.12.14.
165. Саакян, Ю. З. Направления совершенствования экологического законодательства Российской Федерации в угольной отрасли на основе анализа опыта ведущих угледобывающих стран / Ю. З. Саакян, А. В. Григорьев, Е. Ю. Васенькина [и др.] // Уголь. – 2020. – № 11(1136). – С. 58-63. DOI: 10.18796/0041-5790-2020-11-58-63.
166. Савиных, Д. Ю. Биообезвреживание отходов порохового производства на Режевском химзаводе в Свердловской области / Д. Ю. Савиных, А. В. Тарабара // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2021. – № 3(43). – С. 18-26. DOI 10.15593/2409-5125/2021.03.02.

167. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утвержден постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. № 2. – Москва. – 2021. – 469 с.
168. Саратовских, Е. А. Влияние УФ обработки на биоразложение нитроцеллюлозы бактериями *D. Desulfuricans* / Е. А. Саратовских, А. И. Казаков, А. В. Куликов [и др.] // Российский химический журнал. – 2016. – Т. 60. – № 4. – С. 106-115.
169. Саратовских, Е. А. Деструкция нитрованной целлюлозы грибами *Fusarium solani* / Е. А. Саратовских, В. А. Щербакова, Р. Н. Яруллин // Прикладная биохимия и микробиология. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 55-62. DOI: 10.7868/S0555109918010075.
170. Саратовских, Е. А. Окисление нитрованной целлюлозы микробным сообществом активного ила / Е. А. Саратовских, Л. В. Авдеева, В. А. Щербакова [и др.] // Химическая физика. – 2022. – Т. 41. – № 7. – С. 57-66. DOI: 10.31857/S0207401X22070147.
171. Седнев, В. А. Методы обеспечения экологической безопасности при утилизации отходов в труднодоступных районах Арктической зоны / В. А. Седнев, Д. А. Дроздов, Н. А. Сергеевкова // Арктика: экология и экономика. – 2022. – Т. 12. – № 3. – С. 444-453. DOI: 10.25283/2223-4594-2022-3-444-453.
172. Семенов, В. М. Проблема углерода в устойчивом земледелии: агрохимические аспекты / В. М. Семенов, Т. Н. Лебедева // Агрохимия. – 2015. – № 11. – С. 3-12.
173. Семенов, В. М. Размеры и соотношения пулов органического углерода в серой лесной почве при многолетнем применении минеральных и органических удобрений / В. М. Семенов, Т. Н. Лебедева, Н. Б. Зинякова [и др.] // Почвоведение. – 2023. – № 4. – С. 482-501. DOI 10.31857/S0032180X22601426.
174. Семенов, В. М. Функции углерода в минерализационно-иммобилизационном обороте азота в почве / В. М. Семенов // Агрохимия. – 2020. – № 6. – С. 78-96. DOI: 10.31857/S0002188120060101.
175. Семячков, А. И. Гидрогеоэкологические условия техногенных подземных вод в объектах размещения отходов / А. И. Семячков, В. А. Почечун, К. А. Семячков // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 168-179. DOI: 10.31897/PMI.2023.24.
176. Серегин, М. В. Выбор соотношения компонентов для посева газонов при благоустройстве придорожных территорий / М. В. Серегин // Пермский аграрный вестник. – 2016. – № 1(13). – С. 30-34.
177. Смирнов, Л. П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы / Л. П. Смирнов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 11. – С. 1210-1232.

178. Стовбун, С. В. Химическая физика нитрования целлюлозы / С. В. Стовбун, С. Н. Никольский, В. П. Мельников [и др.] // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 4. – С. 20-35. DOI: 10.7868/S0207401X16040117.
179. Сычев, В. Г. Эффективность внутрипочвенного внесения органических удобрений / В. Г. Сычев, Г. Е. Мерзлая, Р. А. Афанасьев [и др.] // Плодородие. – 2021. – № 4(121). – С. 33-36. DOI: 10.25680/S19948603.2021.121.10.
180. Сычев, В. Г. Эффективность применения жидких фосфорных удобрений / В. Г. Сычев, Э. Н. Аканов, Н. И. Аканова // Плодородие. – 2020. – № 2(113). – С. 3-6. DOI: 10.25680/S19948603.2020.113.01.
181. Талин, Д. Д. Физико-химические свойства взрывчатых веществ, порохов и твердых ракетных топлив: учеб. пособие / Д. Д. Талин ; Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та., 2007. – 274 с. – ISBN 978-5-88151-809-7.
182. Тишкович, А. В. Торф на удобрение / А. В. Тишкович, А. С. Мееровский, Г. П. Вирясов [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1983. – 103 с.
183. Трухачев, В. И. Производство и использование органических удобрений / В. И. Трухачев, Н. З. Злыднев, Р. М. Злыднева // Вестник АПК Ставрополя. – 2015. – № S2. – С. 120-131.
184. Узбек, И. Метод определения биологических характеристик корневых систем травянистых растений / И. Узбек // Stiinta Agricola. – 2013. – № 1. – С. 22-26.
185. Фазуллин, Р. Х. Упрочнение гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений, содержащих серу с помощью добавок модификаторов / Р. Х. Фазуллин, Р. А. Халитов, Р. Х. Хузиахметов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 4. – С. 89-91.
186. Фиошина, М. А. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив / М. А. Фиошина, Д. Л. Русин. – Москва : Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2001. – 316 с.
187. Хозин, В. Г. Роль строительной индустрии в реализации федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» / В. Г. Хозин, Е. А. Цыганова // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 1(20). – С. 147-159. DOI:10.51608/26867818_2023_1_147.
188. Чепрунова, Ю. В. Влияние осадка сточных вод на урожайность сена овса при биологической рекультивации полигона твердых коммунальных отходов / Ю. В. Чепрунова, А. В. Тиньгаев, Р. П. Воробьева [и др.] // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2019. – № 12(182). – С. 50-56.

189. Черенков, П. Г. Моделирование технологического процесса аэробной переработки нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод на основе уравнений реакций распада НЦ первого порядка / П. Г. Черенков, М. А. Гладченко, А. Б. Лифшиц [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 12. – С. 189-190.
190. Черенков, П.Г. Технология аэробной переработки нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод пороховых производств с получением органо-минеральных почвогрунтов / П. Г. Черенков, М. А. Гладченко, А. Б. Лифшиц [и др.] // Вестник технологического университета – 2015. – Т. 18. – № 12. – С. 51-53.
191. Чукаева, М. А. Комплексная переработка высокоуглеродистых золошлаковых отходов / М. А. Чукаева, В. А. Матвеева, И. П. Сверчков // Записки Горного института. – 2022. – Т. 253. – С. 97-104. DOI: 10.31897/PMI.2022.5.
192. Шартдинов, А. Ш. Анализ методов ликвидации и утилизации смесевых ракетных твердых топлив и методов обезвреживания композиционных материалов / А. Ш. Шартдинов, М. С. Кирилов, М. Е. Логинова [и др.] // Нефтегазохимия. – 2023. – № 3-4. – С. 39-43. DOI: 10.24412/2310-8266-2023-3-4-39-43.
193. Швецова, Л. А. Анализ методов обезвреживания опасных промышленных отходов и аппаратного оформления для их реализации применительно к отходам, содержащим нитроцеллюлозу / Л. А. Швецова, Т. В. Громова, Т. Н. Швецова-Шиловская [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2024. – № 3(31). – С. 42-53.
194. Швецова, Л. А. Оценка надежности и безопасности опытной установки обжига металлоконструкций на территории ФГУП «ПО КХК «Енисей» / Л. А. Швецова, Т. В. Громова, Т. Н. Швецова-Шиловская [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2023. – № 4(28). – С. 67-79.
195. Экономика замкнутого цикла основана на цикличном обращении с природными ресурсами и возвращении их в оборот [Электронный ресурс]. – URL: <https://reo.ru/ezc> (дата обращения 01.03.2025).
196. Якушева, А. А. Свойства нитроцеллюлоз из хлопка и плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 202-206.
197. Яруллин, Р. Н. Биodeградируемые энергонасыщенные материалы / Р. Н. Яруллин, А. В. Супырев, И. Р. Бухараев [и др.] // Актуальные проблемы социально-экономической и экологической безопасности Поволжского региона : Сборник материалов VII международной научно-практической конференции, Казань, 15 марта 2015 года / Казанский филиал МИИТ. – Казань: Издательский дом «Мир без границ», 2015. – С. 112-115.

198. Abdulrahim, K.S. Key attributes of nitrocellulose-based energetic materials and recent developments / K. S. Abdulrahim, A. Samsuri, S. H. Jamal [et al.] // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 11. - № 1. – P. e41282. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41282.
199. Alinat, E. A new method for the determination of the nitrogen content of nitrocellulose based on the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions released after alkaline hydrolysis / E. Alinat, N. Delaunay, X. Archer [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. - Vol. 286. – №1. – P. 92-99. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.032.
200. Bhanot, P. Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater – A critical review / P. Bhanot, S. M. Celin, T. R. Sreekrishnan [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – Vol. 35. – P. 101232. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101232.
201. Brodman, B. W. Microbiol attack of nitrocellulose / B. W. Brodman, M. P. Devine // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1981. – Vol. 26. – P. 997-1000.
202. Carabassa, V. Sewage sludge as an organic amendment for quarry restoration: Effects on soil and vegetation / V. Carabassa, O. Ortiz, J. M. Alcañiz // *Land Degradation and Development*. – 2018. – Vol. 29. – Iss. 8. – P. 2568-2574. DOI: 10.1002/ldr.3071.
203. Chalhoun, F. Influence of moisture content on the thermal decomposition kinetics of smokeless gunpowders / F. Chalhoun, A. F. Tarchoun, A. Abdelaziz // *FirePhysChem*. – 2024. – P. 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2024.11.003>
204. Chatterjee, S. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation / S. Chatterjee, U. Deb, S. Datta [et al.] // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 184. – P. 438-451. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.008.
205. Chelouche, S. Effect of organic eutectic on nitrocellulose stability during artificial aging / S. Chelouche, D. Trache, A.F. Tarchoun [et al.] // *Journal of Energetic Materials* – 2019. – Vol. 37(4). – P. 387-406. DOI: 10.1080/07370652.2019.1621407.
206. Christodoulatos, C. Kinetics of the alkaline hydrolysis of nitrocellulose. / C. Christodoulatos, T. L. Su, A. Koutsospyros // *Water Environment Research* – 2001. – Vol. 73. – № 2. – P. 185-191. DOI: 10.2175/106143001x138840.
207. Costa, A. M. Theoretical insights about the possibility of removing Pb²⁺ and Hg²⁺ metal ions using adsorptive processes and matrices of carboxymethyl diethylaminoethyl cellulose and cellulose nitrate biopolymers / A. M. Costa, A. Filho, S. Q. Santos [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – No. 331. – P. 115730. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115730.
208. Fernandez-Lopez, C. Nature-based approaches to reducing the environmental risk of organic contaminants resulting from military activities / C. Fernandez-Lopez, R. Posada-Baquero, J. Ortega-Calvo // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Vol. 843. – P. 157007. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157007.

209. Freedman, D. L. Biotransformation of explosive-grade nitrocellulose under denitrifying and sulfidogenic conditions / D. L. Freedman, J. M. Cashwell, B. J. Kim // *Waste Management*. – 2002. – Vol. 22. – P. 238-292.
210. Gaydamaka, S. Application of the Hybrid Chemical-Biocatalytic Approach for Conversion of Nitrocellulose-Containing Sewage Sludge / S. Gaydamaka, M. Gladchenko, O. Maslova [et al.] // *Processes*. – 2023. – Vol. 11. – No. 7. – P. 2017. DOI: 10.3390/pr11072017.
211. Gaydamaka, S. Nitrocellulose-containing sediment as renewable resource for hydrogen and high-pure carbon production / S. Gaydamaka, M. Gladchenko, I. Kornilov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 51. – P. 62-78. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.207.
212. Gladchenko, M. A. Regulation of the physicochemical and biotechnological process parameters of the liquid-phase aerobic degradation of nitrocellulose-containing wastewater sludge / M. A. Gladchenko, V. P. Murygina, S. N. Gaidamaka [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – Vol. 10. – No. 3. – P. 504-510. DOI: 10.1134/S1990793116030180.
213. Golubev, A. E. Modern Advances in the Preparation and Modification of Cellulose Nitrates / A. E. Golubev, S. A. Kuvshinova, V. A. Burmistrov [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2018. – Vol. 88. – No. 2. – P. 368-381. DOI: 10.1134/S1070363218020305.
214. John, J. Nitrocellulose unveiled: a brief exploration of recent research progress / J. John, K. S. Archana, A. M. Thomas [et al.] // *Sustainable Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 5. – P. 146 - 167.
215. Khomeriki, D. Production of Industrial Explosive Substances on the Basis of the Powders and Solid Rocket Fuel Released from the Utilization of the Expired Ammunition / D. Khomeriki, S. Khomeriki, R. Mikhelson [et al.] // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2015. – Vol. 15. – P. 738-741. DOI: 10.1016/j.proeps.2015.08.117.
216. Khryachkov, V. A. Effect of the *D. desulfuricans* bacterium and UV radiation on nitrocellulose oxidation / V. A. Khryachkov, E. A. Saratovskikh, R. N. Yarullin [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2017. – No. 11(4). – P. 697-703. DOI: 10.1134/s1990793117040169.
217. Li, J. Reaction yield model of nitrocellulose alkaline hydrolysis / J. Li, X. Yin, Z. Liu [et al.] // *Journal of Hazardous Material*. – 2019. – No. 371. – P. 603–608. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.044
218. Liu, J. Nitrocellulose. In: Nitrate esters chemistry and technology / J. Liu // *Nitrate Esters Chemistry and Technology*. – 2019. – No 1. – P. 469-580. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.
219. Matveeva, V. Application of steel-smelting slags as material for reclamation of degraded lands / V. Matveeva, T. Lytaeva, A. Danilov // *Journal of Ecological Engineering*. – 2018. – Vol. 19. – No. 6. – P. 97-103. DOI: 10.12911/22998993/93511.

220. McKeen, L. W. Renewable Resource and Biodegradable Polymers / L. W. McKeen // *Film Properties of Plastics and Elastomers*. – 2017. – Vol. 4. – P. 449–479. DOI: 10.1016/b978-0-12-813292-0.00014-9.
221. Misenan, M. S. Recent advances in nitrocellulose-based composites / M. S. Misenan,, M. N. Norrahim, M. M. Saad [et al.] // *Synthetic and Natural Nanofillers in Polymer Composites*. – 2023. – P. 399-415. DOI: 10.1016/B978-0-443-19053-7.00004-4.
222. Morris, E. Structure and properties of nitrocellulose: approaching 200 years of research / E. Morris, C. R. Pulham, C. A. Morrison // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – No. 46. – P. 32321-32333. DOI: 10.1039/d3ra05457h.
223. Ociepa, E. Influence of fertilisation with sewage sludge-derived preparation on selected soil properties and prairie cordgrass yield / E. Ociepa, M. Mrowiec, J Lach // *Environmental Research*. – 2017. – Vol. 156. – P. 775-780. DOI: 10.1016/j.envres.2017.05.003.
224. Pashkevich, M. A. Lignin Sludge Application for Forest Land Reclamation: Feasibility Assessment / M. A. Pashkevich, T. A. Petrova, E. Rudzisha // *Journal of Mining Institute*. – 2019. – Vol. 235. – P. 106-112. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.106.
225. Pourmortazavi, S. M. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose / S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. Rahimi-Nasrabadi [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 162. – No. 2-3. – P. 1141-1144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.
226. Ribeiro, E. N. Ecotoxicological evaluation of waste water from nitrocellulose production / E. N. Ribeiro, F. T. Da Silva, T. C. De Paiva // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2013. – Vol. 48. – №. 2. – P. 197-204. DOI: 10.1080/10934529.2012.717812.
227. Romanova, S. M. Utilization of Industrial Waste from Enterprises Producing Energy-Saturated Materials by the Chemical Method / S. M. Romanova, A. M. Madyakina // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2022. – Vol. 92. – No. 13. – P. 3085-3092. DOI: 10.1134/s1070363222130096.
228. Ryzhmanova, Y. V. Microorganisms for the oxidation of nitrated cellulose in its effluents / Y. V. Ryzhmanova, L. V. Avdeeva, E. A. Saratovskikh [et al.] // *Biophysical Reviews*. – 2023. – Vol. 15. – No. 5. – P. 1379-1391. DOI: 10.1007/s12551-023-01159-1.
229. Smirnov, Y. D. Artificial soils for restoration of disturbed land productivity / Y. D. Smirnov, D. V. Suchkov, A. S. Danilov [et al.] // *Eurasian Mining*. – 2021. – Vol. 36. – No. 2. – P. 92-96. DOI: 10.17580/em.2021.02.19.
230. Sverchkov, I. P. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis / I. P. Sverchkov, I. M. Gembitskaya, V. G. Povarov [et al.] // *Talanta*. – 2023. – № 252. – P. 1-8. DOI:10.1016/j.talanta.2022.123820.

231. White, G. F. Microbial cleavage of nitrate esters; defusing the environment / G. F. White, J. R. Snape // *Journal of General Microbiology*. – 1993. – Vol. 139. – No. 9. – P. 1947-1957.
232. Ziganshina, E. E. Bacterial communities inhabiting toxic industrial wastewater generated during nitrocellulose production / E. E. Ziganshina, E. M. Ibragimov, O. N. Ilinskaya [et al.] // *Biologia*. – 2016. – Vol. 71. – No. 1. – P. 70-78. DOI: 10.1515/biolog-2016-0014.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения (использования) результатов

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по ПБ, ОТ, ГО и ЧС
ФКП «Пермский пороховой завод»

А.А.Петухов



(подпись, дата, печать организации)

АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертацииПаточкина Дмитрия Александровича

по научной специальности 1.6.21 «Геоэкология»

Комиссия в составе:

Председатель: Петухов А.А.

Члены комиссии: Кривохатко О.А., Емельянов В.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Утилизация нитроцеллюлозосодержащих отходов с получением комплексных органоминеральных мелиорантов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в деятельности ФКП «Пермский пороховой завод» при разработке проектной документации и комплекса мероприятий по утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод (далее – НЦСО) шламонакопителей в виде:

- экспериментальных данных по исследованию химического состава НЦСО и золы после их сжигания, процессов и параметров эффективной химической деструкции НЦСО с учётом получения экологически безопасных и эффективных товарных продуктов, а также по количественному определению удельного выделения соединений-металлов в продуктах горения;
- методического подхода к определению химического состава НЦСО и продуктов их горения;
- рекомендаций по производству комплексных мелиорантов (рекультивантов) на основе утилизируемых осадков шламонакопителей, пригодных к использованию в целях рекультивации земель и благоустройства территории.

Решение о возможности внедрения (использования) результатов кандидатской диссертации утверждено протоколом № 29 – 06/1 от 06.05.2025 г. Дата начала внедрения (использования): 2027-2034гг.

Использование указанных результатов позволит:

- снизить негативное воздействие на окружающую среду от объектов временного накопления НЦСО, в том числе путём исключения риска аварийного возгорания осадков шламонакопителей.
- повысить эффективность работ по утилизации НЦСО с учетом их использования в качестве вторичного сырья для получения готовой товарной продукции (минеральных почвенных добавок и комплексного органоминерального мелиоранта), удовлетворяющей требованиям нормативного законодательства в области охраны окружающей среды;
- сократить затраты на проведение работ по утилизации НЦСО за счет положительного экономического эффекта от получения готовых товарных продуктов, в том числе при их использовании для собственных нужд предприятия, в размере не менее чем 37,2 тысяч рублей на каждую тонну НЦСО.

Члены комиссии:

Заместитель главного инженера
по технологии - главный технолог



В.А. Емельянов

Руководитель службы
охраны окружающей среды



О.А. Кривоухатко

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2813073**СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД
ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Пашкевич Мария Анатольевна (RU), Смирнов
Юрий Дмитриевич (RU), Патокин Дмитрий
Александрович (RU), Данилов Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2023116324

Приоритет изобретения 21 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 21 июня 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Основные формирующиеся ореолы атмохимического загрязнения

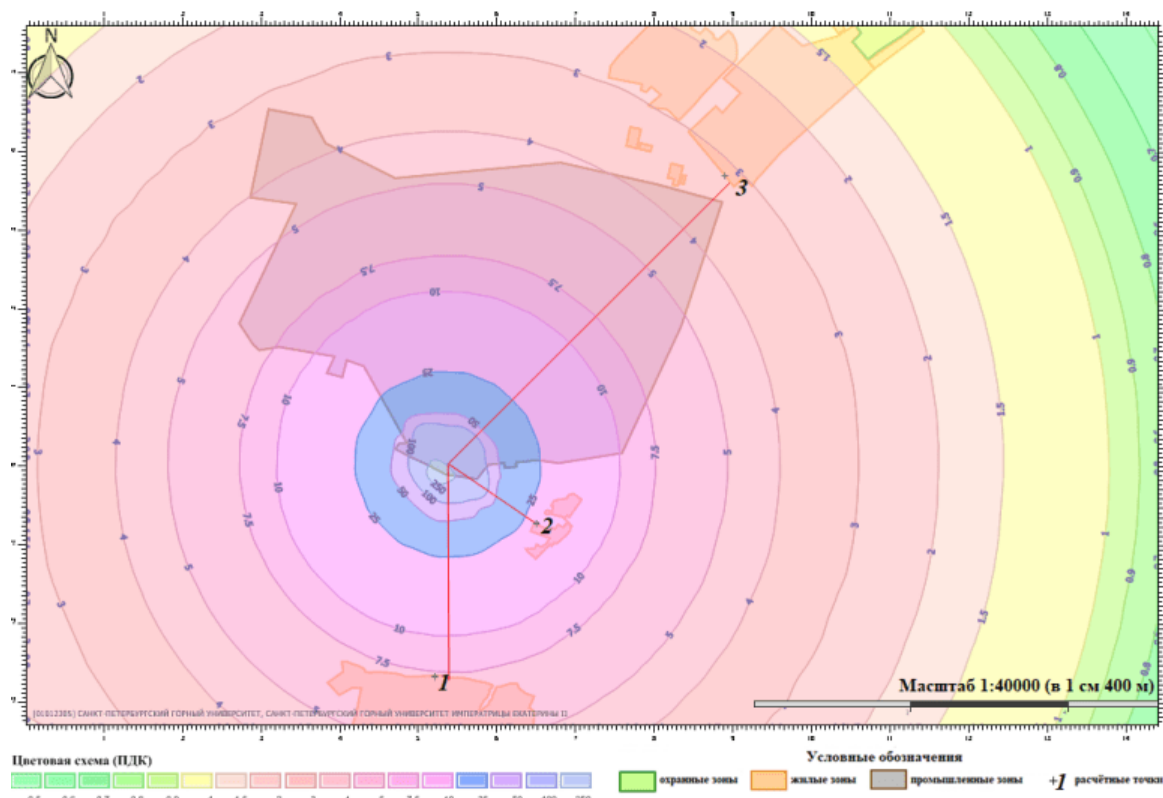


Рисунок В.1 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения соединениями свинца в приземном слое атмосферы

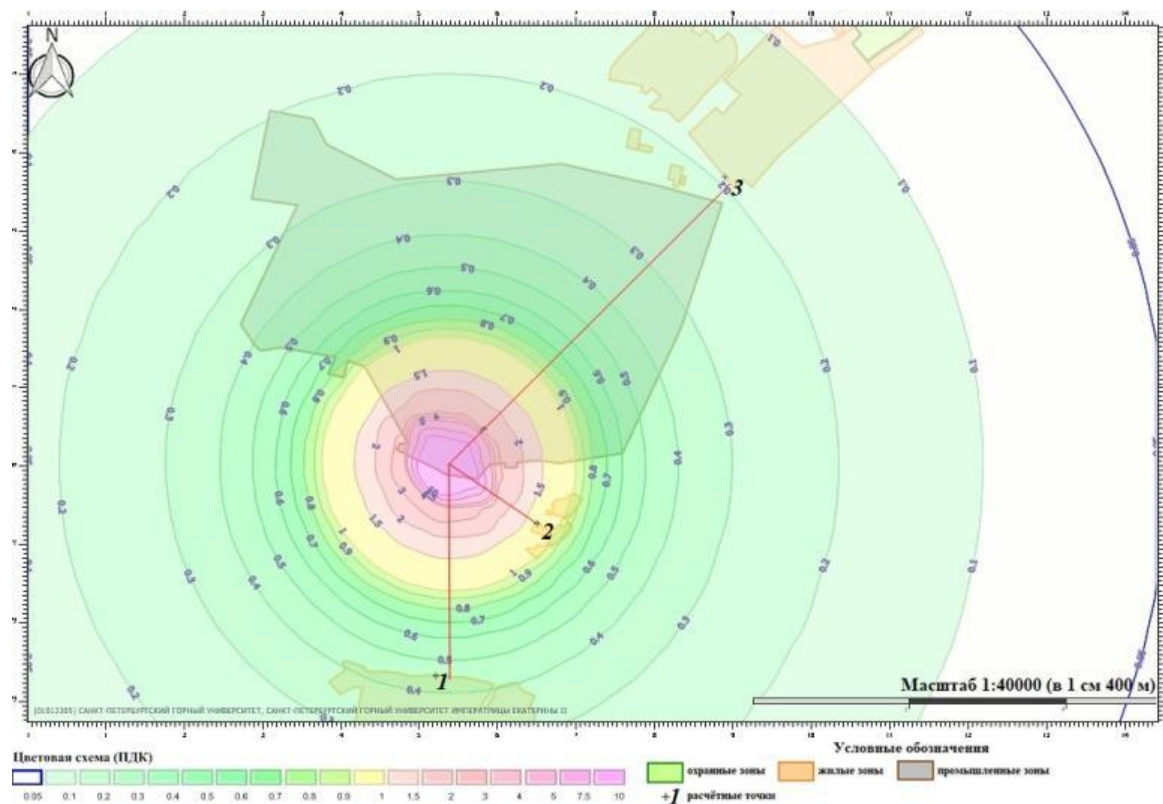


Рисунок В.2 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения неорганическими соединениями мышьяка в приземном слое атмосферы

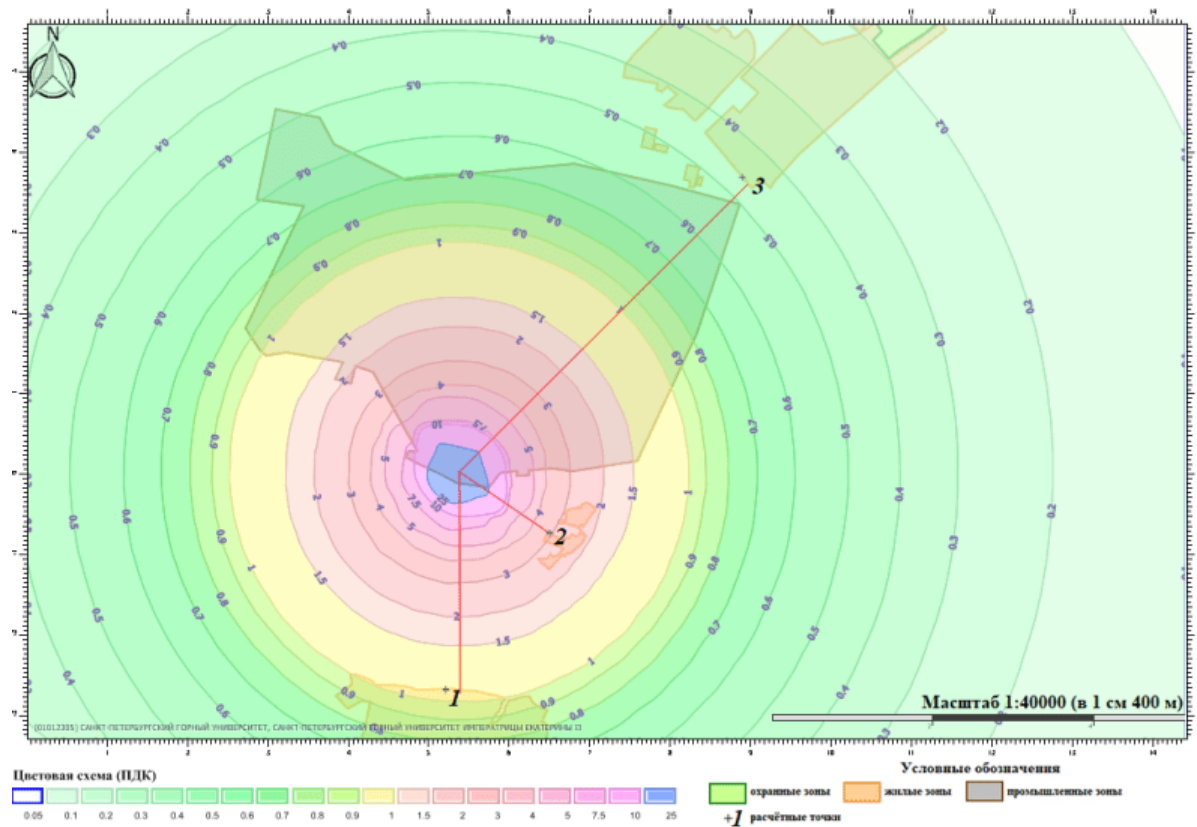


Рисунок В.3 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения диалюминий триоксидом в приземном слое атмосферы

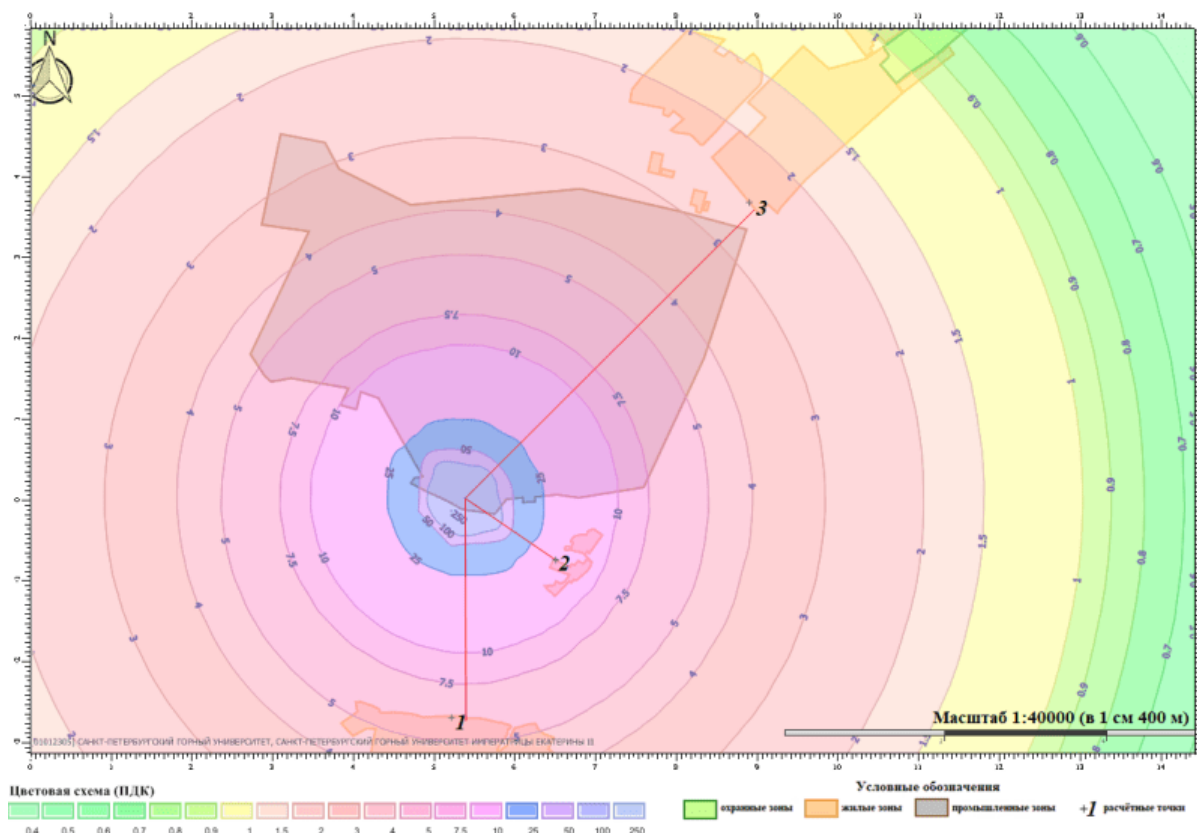


Рисунок В.4 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения углеродом (сажей)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Формирующиеся ореолы атмохимического загрязнения, не превышающие
1,0 ПДКм.р.(ПДКс.с.)**

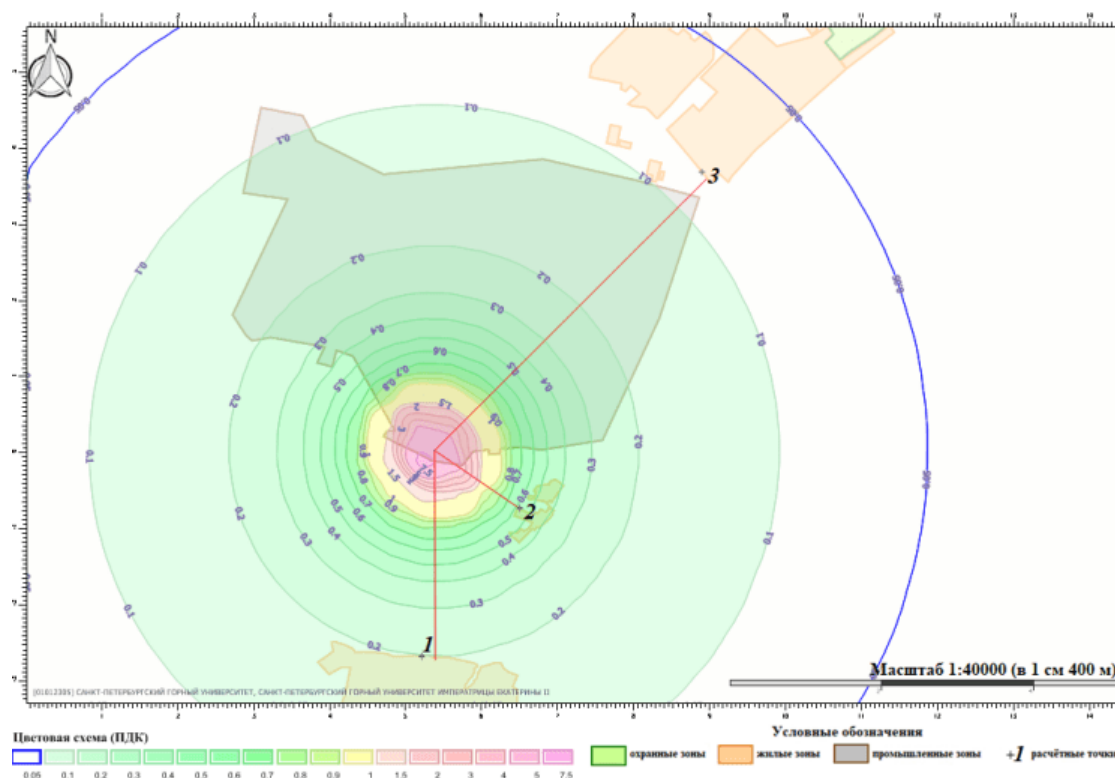


Рисунок Г.1 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом железа в
приземном слое атмосферы

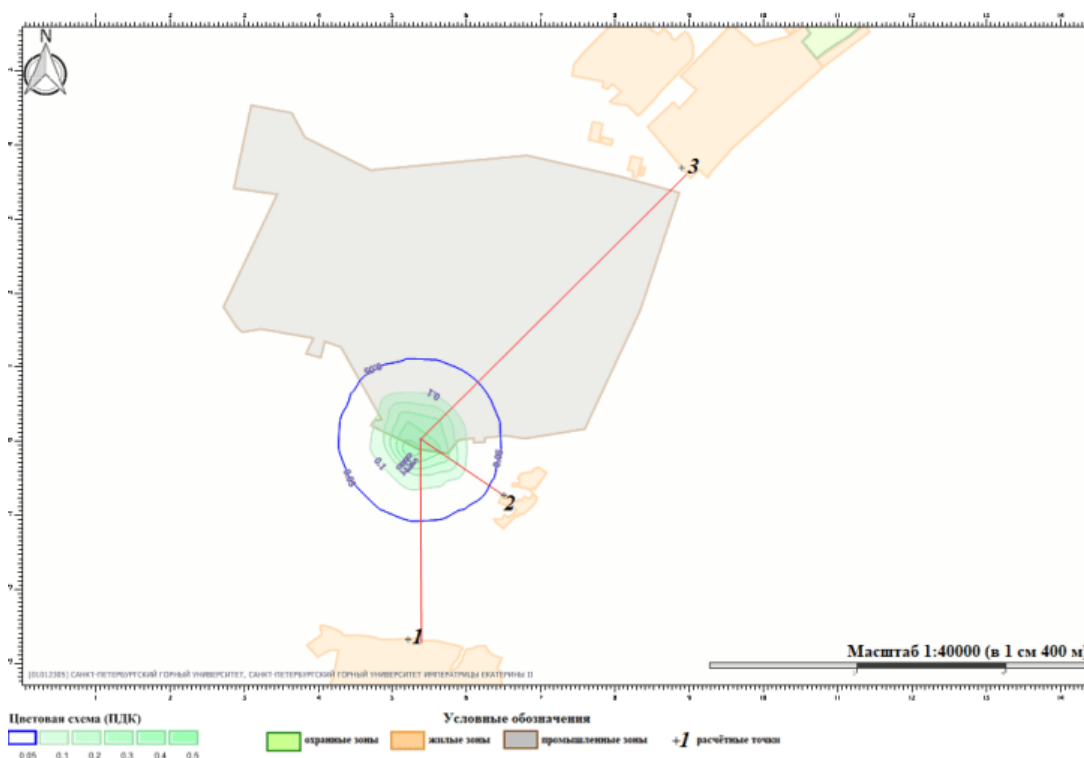


Рисунок Г.2 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом магния в
приземном слое атмосферы

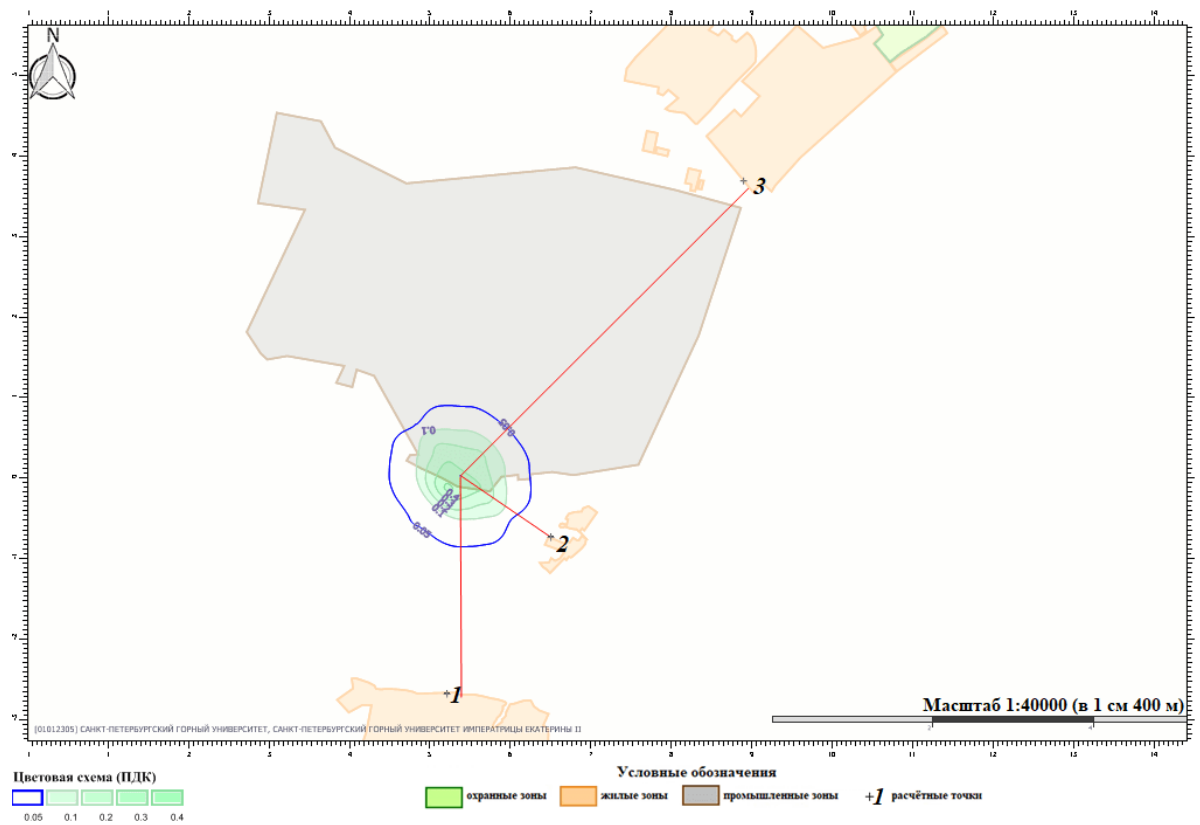


Рисунок Г.3 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом фосфора (V) в приземном слое атмосферы

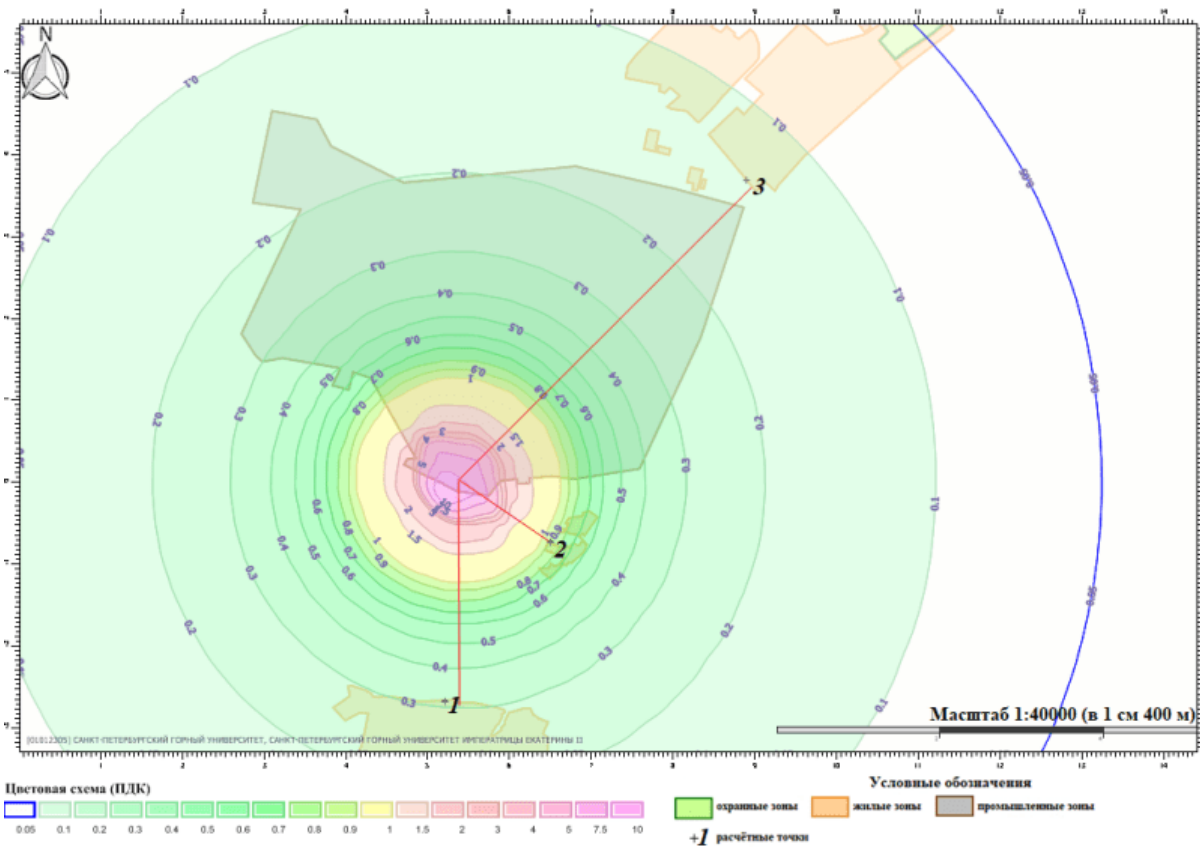


Рисунок Г.4 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом фосфора (V) в приземном слое атмосферы

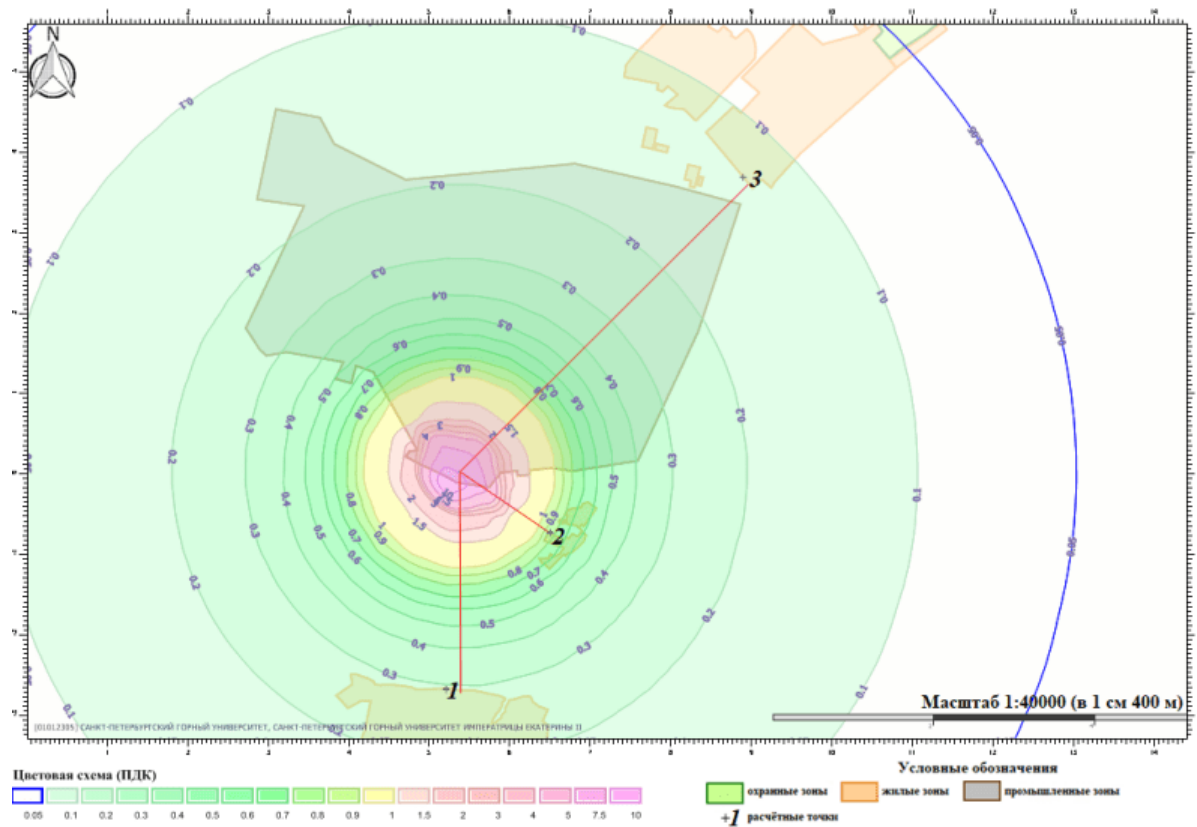


Рисунок Г.5 – Формирующийся ореол атмосферического загрязнения оксидом цинка в приземном слое атмосферы

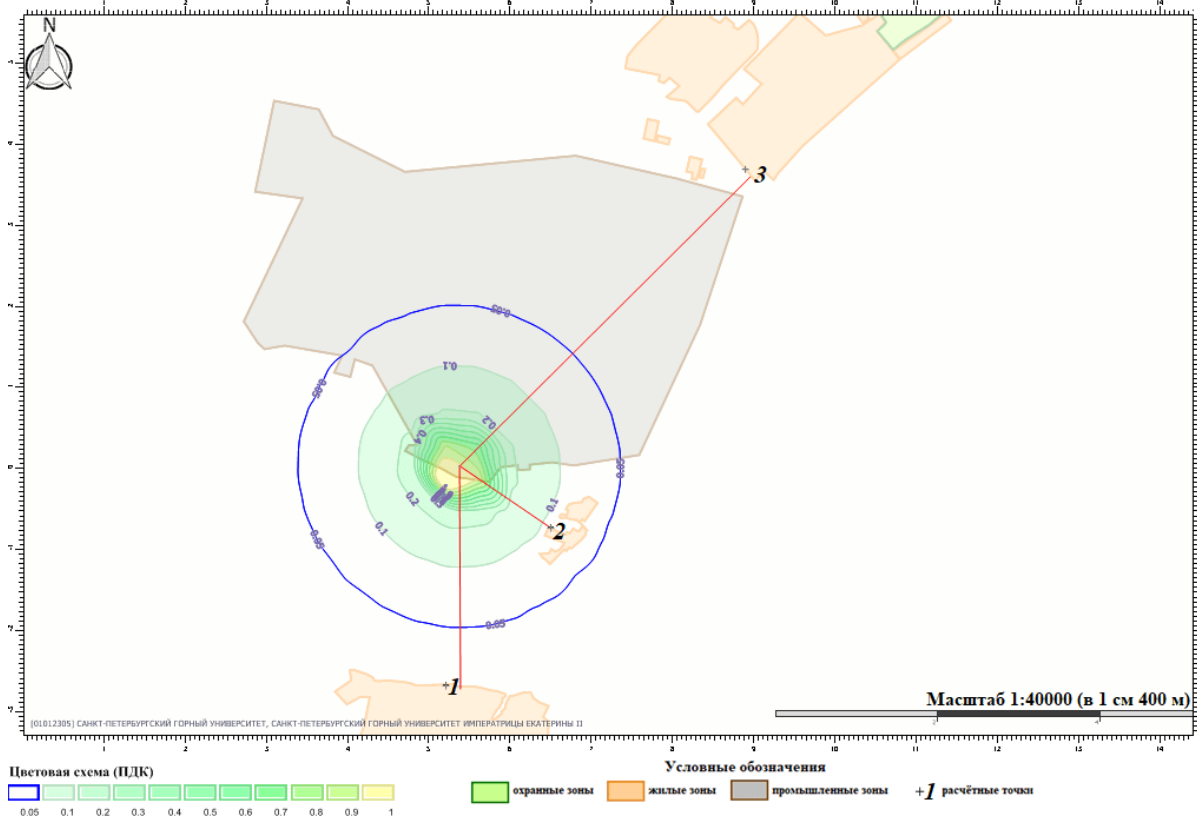


Рисунок Г.6 – Формирующийся ореол атмосферического загрязнения оксидом марганца в приземном слое атмосферы

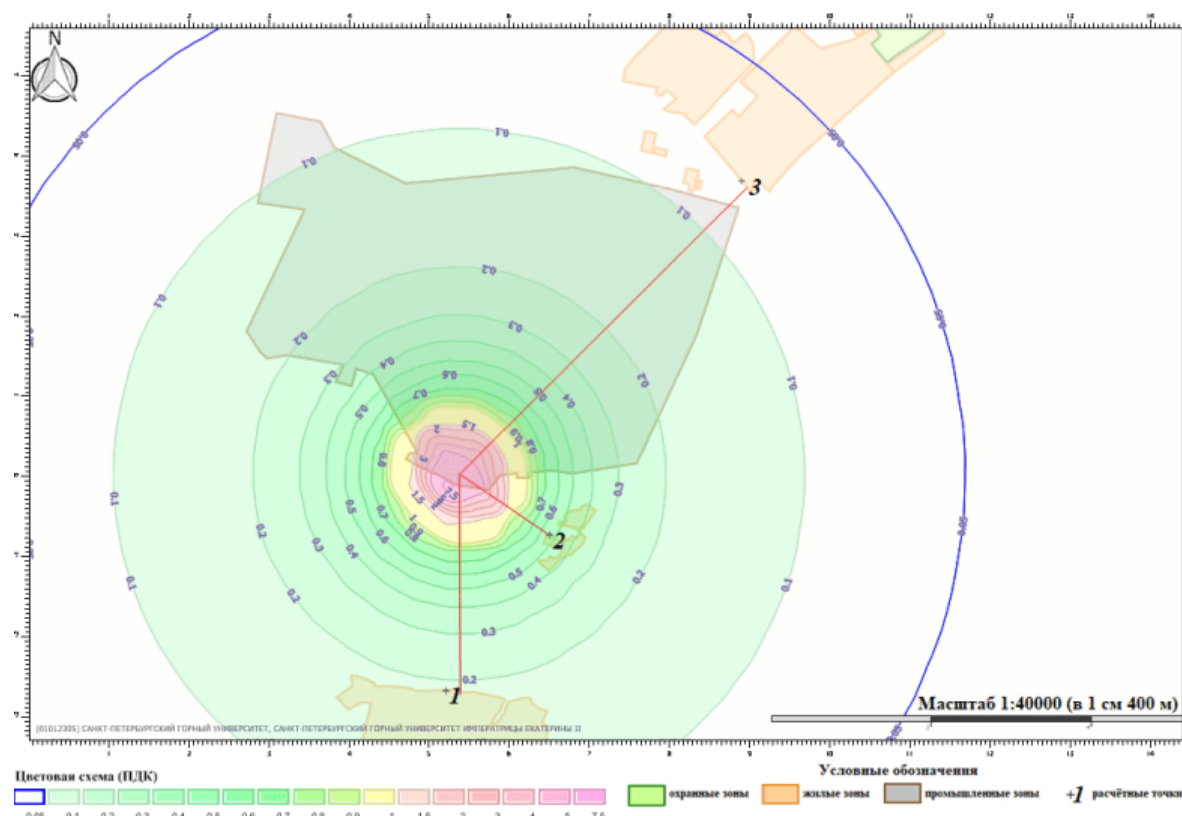


Рисунок Г.7 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом хрома (VI) в приземном слое атмосферы

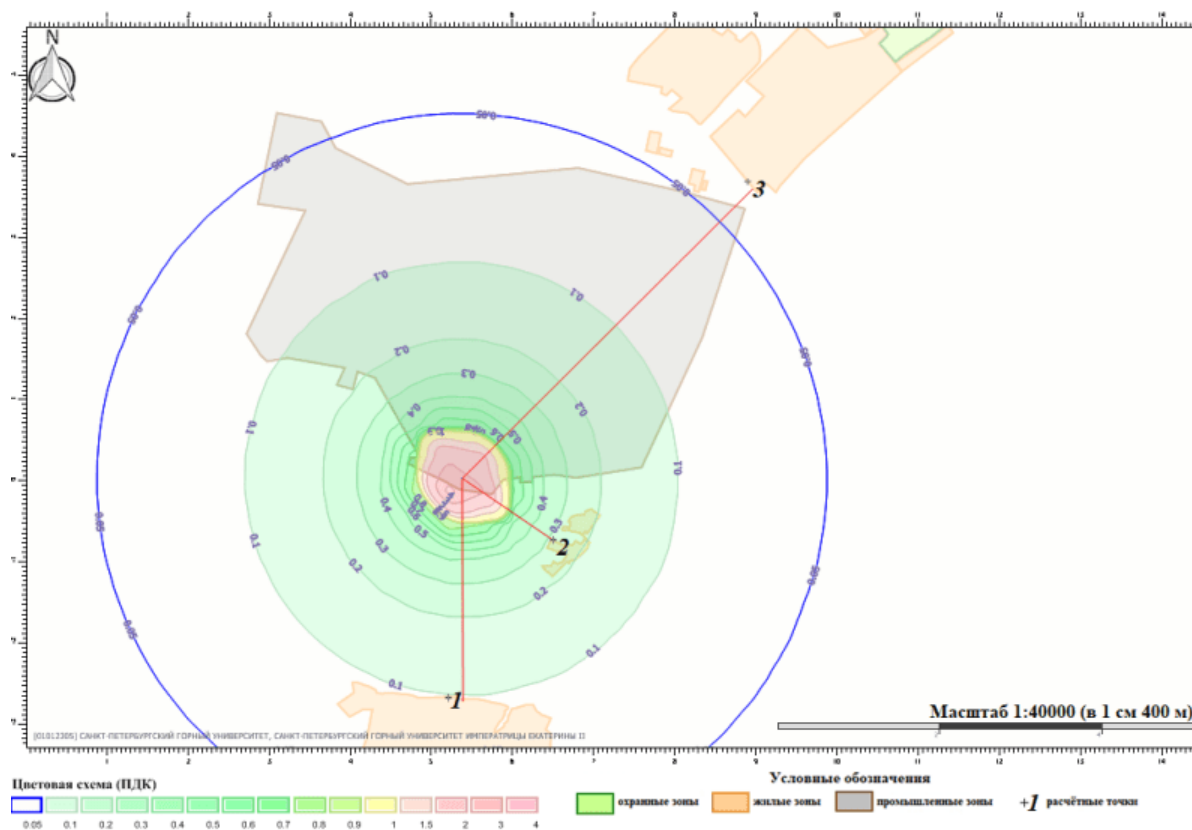


Рисунок Г.8 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом никеля в приземном слое атмосферы

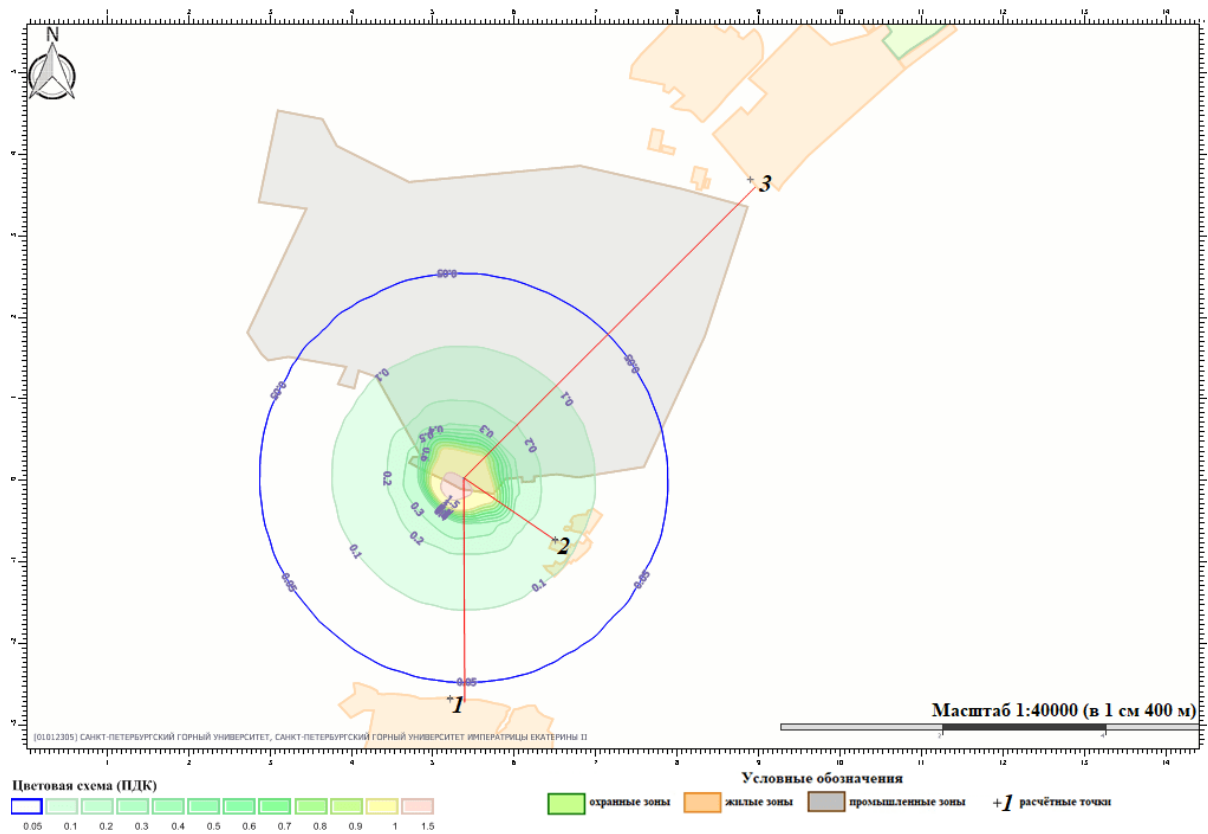


Рисунок Г.9 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом кобальта в приземном слое атмосферы

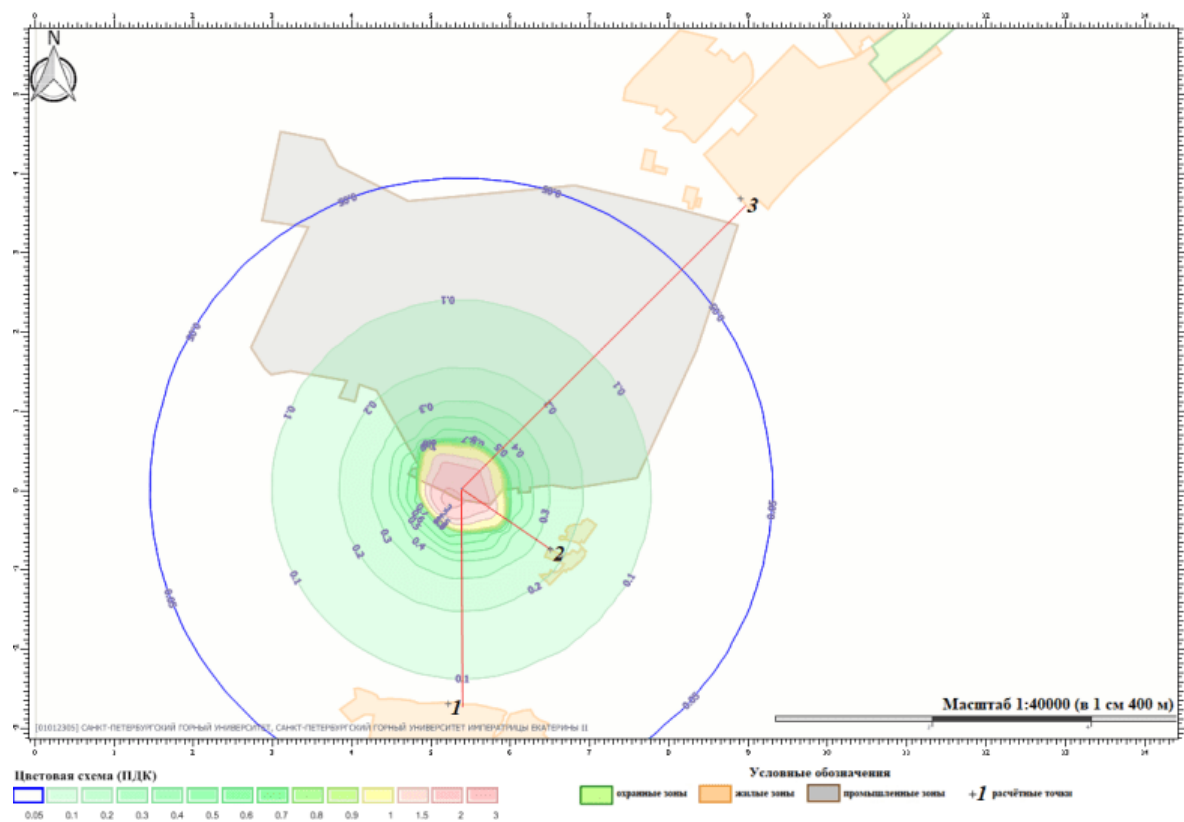


Рисунок Г.10 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения монооксидом углерода в приземном слое атмосферы

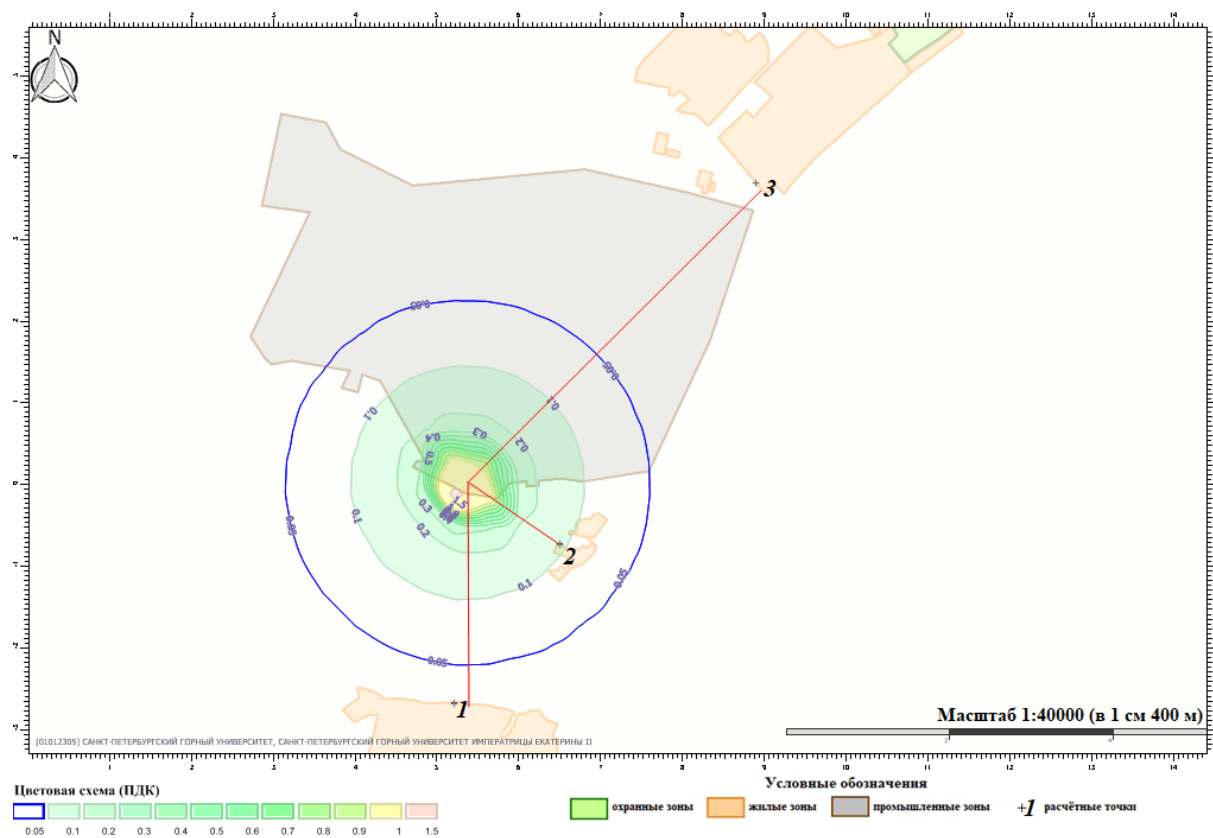


Рисунок Г.11 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения оксидом кадмия в приземном слое атмосферы

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Технологическая схема утилизации НЦСО с получением комплексных органоминеральных мелиорантов и минеральных почвенных добавок

