

На правах рукописи

Патокин Дмитрий Александрович



**УТИЛИЗАЦИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ
ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МЕЛИОРАНТОВ**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2025

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Пашкевич Мария Анатольевна

Официальные оппоненты:

Свергузова Светлана Васильевна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», кафедра промышленной экологии, профессор;

Мадякина Альмира Мустакимовна

кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра инженерной экологии, доцент.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится **30 сентября 2025 г. в 15:00** на заседании диссертационного совета ГУ.7 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 30 июля 2025 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

диссертационного совета



АФАНАСЬЕВ

Павел Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 техно-

логических 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.

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.).

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

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 атмохимических ореолов загрязнения ($3,2 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. Pb}} \leq 100,0$; $2,6 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{C(\text{сажа})} \leq 248,8$; $1,5 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. As}} \leq 10,0$; $3,3 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}^{Al_2O_3} \leq 25,0$) 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; определении 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, 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 международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализирована проблема образования и обращения с НЦСО химической промышленности, проведён анализ существующих и перспективных способов утилизации отхода (сжигание, синтез биогаза и энергетических составов), выявлены основные характеристики: персистентность в естественной среде, взрыво- и пожароопасность, установлена необходимость химической деструкции НЦСО и обоснована перспектива использования отхода в качестве вторичного сырья для получения удобрений-мелиорантов.

Во второй главе рассмотрена проблема загрязнения атмосферного воздуха при утилизации НЦ и ЭМ и отходов их производства. Описаны механизм процесса и продукты горения НЦСО. Представлены результаты определения характеристик отхода, рассчитано удельное выделение основных атмополлютантов, образующихся при сжигании НЦСО на открытых площадках, экспериментально определен удельный выброс ЗВ в виде соединений металлов золы-уноса. На основании полученных результатов удельного выделения ЗВ построены формирующиеся атмохимические ореолы загрязнения продуктами горения, среди которых выявлены наиболее контрастные относительно ПДКм.р.: углерод (сажа), неорганические соединения свинца и мышьяка, диалюминий триоксид.

В третьей главе представлены теоретические принципы химической деструкции НЦ и НЦСО в кислых и щелочных средах. Обоснован выбор водных растворов гидроксида калия и серной кислоты с эффективными диапазонами концентраций, необходимыми для деструкции НЦ и получения минеральных почвенных до-

бавок, обосновано использование ортофосфорной кислоты при нейтрализации продуктов щелочного гидролиза H_2SO_4 и гидроксида калия – при нейтрализации продуктов кислотного разложения. Рассчитано минимальное соотношения полученных минеральных добавок к органической составляющей, в качестве которой обоснованы отходы животноводства. Представлены результаты экспериментального получения мелиорантов, определения их агрохимических свойств и вегетационного опыта с почвенными культурами, тестов на всхожесть и фитотоксичность для оценки эффективности и экологической безопасности.

В четвертой главе представлена технологическая схема утилизации H_2SO_4 с получением комплексного мелиоранта. Дана эколого-экономическая оценка способа утилизации с учетом перспектив использования продукции в районах размещения производств H_2SO_4 , также находящихся внутри крупных горнопромышленных районов или соседствующих с ними.

В заключении сформулированы основные научные и практические выводы по работе.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Сжигание нитроцеллюлозосодержащих отходов – осадков сточных вод предприятий химической промышленности на открытых площадках приводит к формированию атмохимических ореолов загрязнения ($3,2 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. Pb}} \leq 100,0$; $2,6 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{C(\text{сажа})} \leq 248,8$; $1,5 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{м.р.}}}^{\text{соед. As}} \leq 10,0$; $3,3 \leq K_{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}^{Al_2O_3} \leq 25,0$) в радиусе до 5 километров от площадки сжигания.

В силу производственной необходимости и кратного увеличения выпуска H_2SO_4 и ЭМ, обусловленного геополитическими реалиями, в настоящее время предпочтительным рассматривается способ сжигания H_2SO_4 на специализированных открытых площадках малыми партиями (около 1 т) после их извлечения из шламонакопителей механизированными способами с добавлением флокулянтов, подсушивания и укладки навалом (костром).

H_2SO_4 представляющие собой осадки шламонакопителей отличаются сложным компонентным составом, включающим смесь

НЦ и ЭМ (до 75,0-89,0% масс.) в т.ч. технологических добавок, представленных соединениями ТМ (таблица 1), растительными остатками и минеральными включениями карбонатов кальция или магния (до 50% масс.), оксида кремния и глинистых минералов.

При атмосферном давлении в воздушной атмосфере с температурами (195-350)°С – на поверхности горения и (775-810)°С – в потоке газообразных продуктов, за счет неполного сгорания основные ЗВ представлены NO₂, СО и сажей. Кроме того, в состав продуктов горения также могут входить соединения ТМ, поступающие в атмосферный воздух с золой-уноса.

В связи с этим, с целью оценки негативного воздействия на атмосферный воздух, формирующегося при сжигании НЦСО и дальнейших исследований, был произведён отбор проб извлеченного из шламонакопителя отхода и помещённого для временного хранения в геотубы. Для проведения экспериментальных исследований составлялась объединённая проба НЦСО из 20-ти точечных проб каждой геотубы. После необходимой пробоподготовки определялся химический состав объединённой пробы (таблица 2).

Содержание НЦ в отходе (37,11% масс.) определено гравиметрическим методом растворением НЦСО в ацетоне и упариванием с добавлением водно-спиртовой смеси, суммарно НЦ и ЭМ (60,6% масс.) определены по разнице между массой навески НЦСО и нерастворимой в ацетоне минеральной части и подтверждены результатами термогравиметрического анализа, где изменение массы образца при температуре выше 240°С не происходило. Содержание азота, углерода, водорода и серы определялось с использованием элементного анализатора, элементов-металлов – с использованием атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии с предварительной мокрой минерализацией (за исключением ртути).

На основании полученного элементного состава НЦСО, принимаемой за горючую часть произведены расчеты удельного выделения (X) при горении отхода для NO₂, СО и сажи (формулы 1-3), согласно Методическим указаниям (прим. таблица 3).

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

$$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + O - 0,5 \cdot H)^{0,5} \quad (2)$$

$$X_C = C - 0,5 \cdot O + 0,25 \cdot H - 0,5 \cdot X_{CO}, \quad (3)$$

где O , N , C , H – содержание кислорода, азота, углерода и водорода в НЦСО соответственно, моль/кг;

По результатам расчетов приняты удельные показатели выделения ЗВ (таблица 3). Удельное выделение металлов определено экспериментально по серии опытов с использованием бомбового калориметра в кислородной атмосфере при давлении 30 бар, обеспечивающим полный переход металлов в раствор-ловушку (рисунок 1). За удельное выделение ЗВ приняты соединения, пересчет которых согласно нормативным документам, производится на металл или при их отсутствии на оксидные формы (таблица 3).

На основании полученных данных (таблица 3) были построены ореолы рассеивания ЗВ из расчета на размер средней партии НЦСО к сжиганию – 1 тонна и времени одной операции – 1 час. Источник загрязнения атмосферы принимался, как площадной с размерами (2,4x2,4) м, расчет производился с использованием УПРЗА «Эколог» для летнего периода (характеризующий наиболее неблагоприятные условия рассеивания). Учет фоновых концентраций не производился, так как рассматривалась возможность формирования ореолов рассеивания только от площадки сжигания.

По расчету рассеивания выявлены наиболее контрастные ЗВ относительно ПДКм.р. (в отсутствие принимались ПДКс.с.): углерод (сажа) (III к.о.), неорганические соединения свинца (I к.о.), диалюминий триоксид (II к.о.), неорганические соединения мышьяка (I к.о.) (рисунки 2-5). Радиус формирующихся ореолов атмосферического загрязнения при этом составляет (2-5) км и захватывает близлежащие жилые зоны. Кроме того, атмосферный перенос рассматриваемых ЗВ, закономерно, заканчивающийся выпадением на поверхность может ухудшать качество почв и водных объектов и приводить к аккумуляции перечисленных ЗВ в почвах и донных отложениях в щелочных условиях и повышенной миграции при смещении водородного показателя в сторону кислой реакции среды. Также расчетным методом установлен III класс опасности для золы после сжигания.

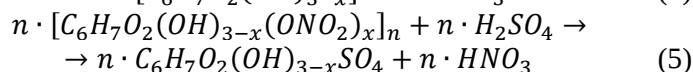
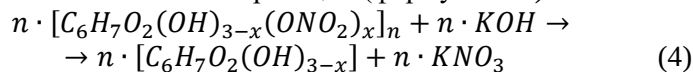
Таким образом, сжигание НЦСО на открытых площадках (в т.ч. при процессах аварийного горения), во-первых, может приводить к формированию устойчивого загрязнения атмосферы, а, во-вторых, к образованию отхода – золы после сжигания, требующей размеще-

ния на полигонах. Снижение обоих видов негативного воздействия возможно достичь путём экономически целесообразной утилизации НЦСО с получением товарных продуктов, в качестве которых счет высоких содержаний азота в НЦСО, могут рассматриваться удобрения и почвенные мелиоранты. Стоит отметить, что указанный вид товарной продукции может быть востребован на рынке для рекультивации нарушенных земель, происходящей с замедленными темпами из-за высокой стоимости мелиорантов.

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÷60)°С не менее 60 минут с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной кислотой 72,5% масс. или гранулированным гидроксидом калия.

Основной проблемой при утилизации НЦСО становится разрушение НЦ и ЭМ в составе отхода и перевод азота НЦСО в доступные биологическим агентам формы. Деструкция НЦ и ЭМ может быть реализована за счет их неустойчивости к действию сильных минеральных кислот и щелочей. Таким образом, с точки зрения утилизации отхода с получением минеральных почвенных добавок, как удобрений, выбраны гидроксид калия и серная кислота различных концентраций. Кроме того, для исключения загрязнения территории при их применении, важным становится снижение содержания ТМ, главным образом свинца, до требуемых показателей, предъявляемых нормативной документацией к удобрениям из осадков сточных вод.

В общем случае гидролиз НЦ с каждым из реагентов происходит по уравнениям химической реакции (формулы 4-5):



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

x – степень замещения (средняя по производству).

При указанных реакциях происходит полное разрушение НЦ и ЭМ в отходе, тем самым обеспечивается утилизация НЦСО и снижение техногенного воздействия. Вместе с тем, в ходе реакции с

гидроксидом калия образуется калиевая селитра – ценный товарный продукт, применяемый в качестве удобрения, а при реакции с серной кислотой образуется азотная кислота, нейтрализация которой гидроксидом калия также приводит к образованию калиевой селитры.

Расчет и подбор необходимых параметров щелочного гидролиза (температура, концентрация реагента и соотношение Ж:Т) производился по эмпирическим уравнениям регрессии, исходя из экономической целесообразности и обеспечения полного разложения НЦ и ЭМ с учетом необходимости снижения концентрации ТМ в отходе для получения минеральных почвенных добавок, минимальное время полного разложения НЦ и ЭМ подобрано экспериментально (таблица 4). При содержании НЦ и ЭМ $(60,60 \pm 0,01)\%$ масс. и влажности НЦСО $(49,20 \pm 0,50)\%$ фактическое соотношение массы действующего раствора-реагента к твёрдому основному компоненту отхода составит 16:1 при расчетном Ж:Т равным 5:1. Следовательно, отсутствует необходимость увеличения количества реагента, а его снижение не обеспечит деструкцию НЦ и ЭМ.

Параметры деструкции в серной кислоте подобраны экспериментально и выбраны, как наиболее эффективные для получения минеральных почвенных добавок (температура, концентрация, Ж:Т) и утилизации НЦСО. Целесообразным предложен и выбран расчет по стехиометрии реакции, исходя из СП, определяемой через динамическую вязкость 0,2%-ных ацетоновых растворов НЦСО вискозиметрическим методом (по ГОСТ В 5769-75) и пересчету по уравнению Марка-Куна-Хаувинка (формула 6):

$$[\eta] = K \cdot P \cdot \alpha, \quad (6)$$

где K – эмпирическая константа уравнения (равная 0,0136);

P – степень полимеризации;

α – константа, учитывающая взаимодействие полимера и растворителя (0,0948 для ацетона);

$[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г (формула 7):

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] = K' \cdot [\eta]^2 \cdot C, \quad (7)$$

где C – концентрация раствора НЦСО (равная 0,2%);

K' – коэффициент характера растворителя (0,29 для ацетона);

$\eta_{уд}$ – удельная вязкость (формула 8):

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (8)$$

где η_0 – динамическая вязкость растворителя (0,36 сантиПуаз для ацетона); η – динамическая вязкость раствора, сантиПуаз.

Минимальное соотношение Ж:Т, обеспечивающее полную деструкцию НЦ и ЭМ в отходе (т.е. утилизацию НЦСО) для растворов серной кислоты (30÷40)% масс. составляет 3,9, что подтверждается адаптированной методикой определения содержания НЦ и ЭМ методом ИК-спектроскопии, где выявлено падение сигнала в полосах поглощения (1700÷1600)см⁻¹, характерной для О-NO₂ группы и НЦ не обнаруживается. Однако с учетом высокого содержания соединений кальция и для уменьшения содержания ТМ (в т.ч. содержащихся в реагентах) Ж:Т следует принять равным 5:1.

Технология утилизации НЦСО с получением комплексных минеральных добавок включает следующие операции (рисунок 6):

1. Приготовление растворов реагентов, подача НЦСО с естественной влажностью временного размещения (50÷60)% масс.

2. Деструкция НЦСО растворами-реагентами в смесительном аппарате, оснащённом лопастной мешалкой. По завершению деструкции нейтрализация твёрдо-жидкой реакционной массы.

3. Разделение реакционной массы на твердую часть в виде минеральных почвенных добавок и жидкую часть, которая сбрасывается в коллектор сточных вод или используется в качестве воды для технологических нужд (приготовление растворов реагентов и др.).

Валовый химический состав и класс опасности комплексных минеральных добавок представлен в таблице 5.

Оценка эффективности предлагаемых минеральных добавок проводилась классическим методом анализа биомассы растений в период экспоненциального роста с учетом минимально допустимой дозы внесения (7÷20) т/га в подзолистые почвы, отобранные вне зоны техногенного воздействия, с использованием травосмеси, состоящей из овсянницы луговой (*Festuca pratensis*, 40%), райграса однолетнего (*Lolium multiflorum*, 35%), райграса пастбищного (*Lolium perenne*, 20%) и мятлика лугового (*Poa pratensis*, 5%), как наиболее часто используемых культур при рекультивации благодаря скорости роста и формированию растительного покрова. Прирост биомассы над фоновыми моделями составил (1÷34)% (рисунок 7).

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.

При обеспечении утилизации НЦСО (деструкция, снижение III к.о. до IV к.о.) и получении товарного продукта с возможностью корректировки дозы внесения при повышенной концентрации ТМ нельзя не отметить недостатком способа необходимость сброса фильтрата, содержащего ТМ, после обезвоживания, что увеличит расход сточных вод и нагрузку на очистные сооружения. Кроме того, использование минеральных добавок при рекультивации нарушенных земель возможно в качестве мелиоранта – источника минеральных питательных элементов, однако для формирования устойчивого почвенно-растительного покрова необходимо наличие органического вещества. Наиболее низким по стоимости с учетом наличия богатой микрофлоры и высоким содержанием органического вещества целесообразно рассматривать отходы животноводства: навозные массы крупного рогатого скота и коневодства.

Таким образом, для получения комплексного органоминерального мелиоранта предлагается следующая схема (рисунок 6):

1. Получение твёрдо-жидкой реакционной массы аналогично стадиям 1 и 2 при получении комплексных минеральных добавок.

2. Внесение органической составляющей в смеситель почвогрунтов в соотношении реакционной массы к навозу 1:1 с непрерывным перемешиванием до гомогенизации.

3. Разгрузка смесителя на площадку хранения, выход комплексного мелиоранта составляет 10 т при утилизации 1 т НЦСО.

Для установления возможности применения полученных мелиорантов проводилось сопоставление их составов с требованиями ГОСТ Р 54534-2011 (таблица 6). Мелиоранты удовлетворяют требованиям указанного ГОСТа по всем показателям, за исключением массовой доли сухого вещества и золы, что допустимо и может регулироваться добавлением инертного материала. Содержание свинца, превышающее норматив для биологического этапа в $(1,1 \div 1,4)$ раза

для двух составов, исключается при внесении инертного материала. Методом биотестирования установлен IV к.о. для мелиорантов.

Оценка эффективности мелиорантов проведена в вегетационном опыте (повторность $n=2$, рисунок 8) с почвенной культурой с использованием овса посевного (*Avena Sativa*) и мятлика лугового (*Poa pratensis*). По результатам оценки комплекса параметров для вегетационных сосудов и химического накопления питательных элементов в наземной части растений относительно фоновых моделей, установлен выраженный положительный эффект (таблицы 7 и 8). Прирост наземной части относительно фоновой модели с чистым песком составил $(58,8 \div 104,9)\%$ для овса полевого и $(245,5 \div 1721,8)\%$ для мятлика лугового; с фоновой моделью, где вносился чистый навоз, прирост составил $(5,2 \div 11,6)\%$ и $(290,9 \div 413,8)\%$ для овса и мятлика соответственно, прирост корневой части зафиксирован во всех сосудах с мелиорантом. Всхожесть и фитотоксичность оценена в диапазоне массовых концентраций мелиорантов, выбранных, исходя из минимально возможных доз внесения по азоту. Всхожесть семян составила $(92 \div 94)\%$ при рекомендуемой дозе внесения мелиоранта и превышает всхожесть фоновых моделей.

Экологическая безопасность мелиоранта также оценивалась определением содержания ТМ в наземной части растений вегетационных сосудов, по данным химического анализа (таблица 9) концентрации ТМ не превышают ПДК. Таким образом, при однократном внесении, даже с учетом повышенного содержания свинца в двух из пяти полученных составов накопление поллютантов в наземной части растений не происходит.

Эколого-экономическая оценка разработанного способа утилизации НЦСО характеризуется положительным эффектом: для окупаемости капиталовложений необходимо утилизировать $(12 \div 14)$ тонн НЦСО, срок окупаемости составит менее года без учета продаж товарного продукта. Предполагаемые сферы реализации: использование для собственных нужд; продажа мелиоранта для целей благоустройства, лесоводства, цветоводства и т.д. на территории селитебных агломераций; для рекультивации нарушенных земель промышленности (в т.ч. горнодобывающих).

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. ($1,5 \div 248,8$) 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 органоминеральных 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 рас-

положения 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. 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.

2. 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.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу-данных и систему цитирования Scopus:

3. Пашкевич, М.А. Направления использования нитроцеллюлозосодержащих отходов химической промышленности на объектах минерально-сырьевого комплекса / М.А. Пашкевич, **Д.А. Патокин** // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 9-1. – С.215-230.

4. 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.

Патент:

5. Патент № 2813073 Российская Федерация, СПК С02F 11/14 (2023.08). 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**, А.С. Данилов; заявитель СПГУ – 14 с. : ил.

Таблица 1– Технологические добавки НЦ-содержащей продукции

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



Рисунок 1 – Схема определения удельного выброса загрязняющих веществ – соединений-металлов при сжигании НЦСО

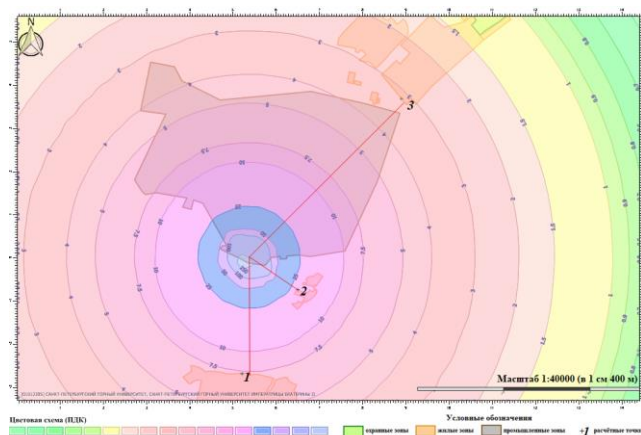


Рисунок 2 – Формирующийся ореол атмосферического загрязнения соединениями свинца в приземном слое атмосферы

Таблица 2 – Химический состав НЦСО на абсолютно-сухое состояние

Компо- нент	мг/кг	Компо- нент	мг/кг	Компо- нент	%
Ca	101317,12 ±30395,14	Zn	148,44±44,53	C	21,22 ±0,64
Al	7398,37 ±2219,51	Cr	145,72±43,72	H	2,79 ±0,14
Fe	7372,45 ±2211,74	Sr	111,05±33,32	N	7,29 ±0,22
Mg	3981,49 ±1194,45	Ba	61,10±18,33	S	0,50 ±0,025
Pb	1590,49 ±477,15	Ni	58,53±17,56	O*	57,88 ±0,5
P	478,09±143,43	As	49,80±14,94	НЦ	37,11 ±0,01
Cu	399,60±119,88	Co	29,73±8,92	НЦ и ЭМ (суммарно)	60,60 ±0,01
K	323,53±97,06	Cd	4,95±1,49	Зольность	9,32 ±0,01
Ti	291,00±87,30	Mo	4,70±1,41	*Получена расчет- ным методом исходя из элементного со- става (C, H, N, S)	
Na	251,15±75,73	Hg	3,90±0,98		
Mn	203,46±61,04				

Пробоподготовка НЦСО (измельчение и сушка) проведена по ГОСТ В 9195-75; Погрешности измерений компонентов-металлов приняты согласно М-МВИ 80-2008 и ПНД Ф 16.2.2:2.3.25-02 (при определении ртути); Погрешности измерений при определении C, H, N, S – по эксплуатационной документации элементного анализатора LECO CHN 628 с приставкой 628S; Зольность НЦСО определена по ГОСТ В 5768-75

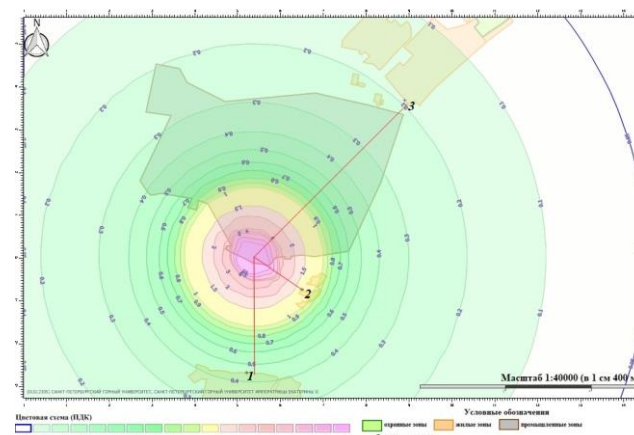


Рисунок 3 – Формирующийся ореол атмосферического загрязнения соединениями мышьяка в приземном слое атмосферы

Таблица 3 – Удельные показатели выбросов ЗВ при горении НЦСО

Наименование ЗВ*	q, г/кг	К.О.	Наименование ЗВ	q, г/кг	К.О.*
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

*Класс опасности (далее – К.О.) и перечень ЗВ установлены по СанПин 1.2.3685-21; **CO, C, NO₂ – по Методическим указаниям по определению количественного состава вредных продуктов, образующихся при взрыве и горении. ФГУП «ГНИИ «Кристалл» Дзержинск. 2005.
ЗВ металлы определены экспериментально по схеме (рисунок 2), параллельные сжигания навесок (0,5; 1,0; 4,2) г контролировались отсутствием расхождений определения теплоты сгорания более чем на 5,0 ккал/кг (по ГОСТ В 8676-58).

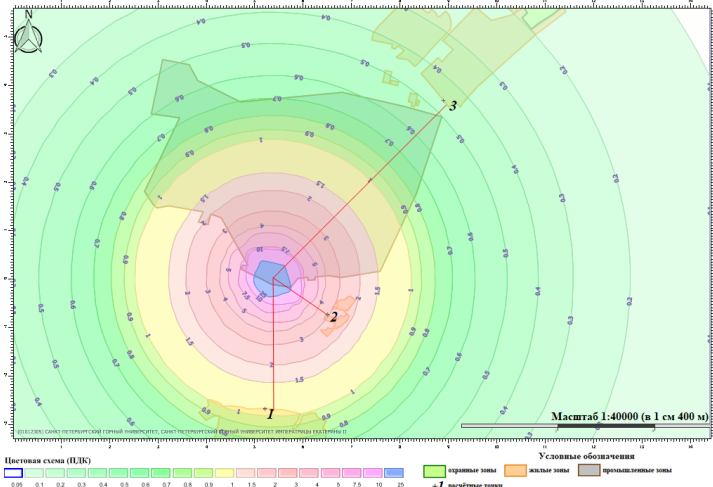


Рисунок 4 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения диалюминий триоксидом в приземном слое атмосферы

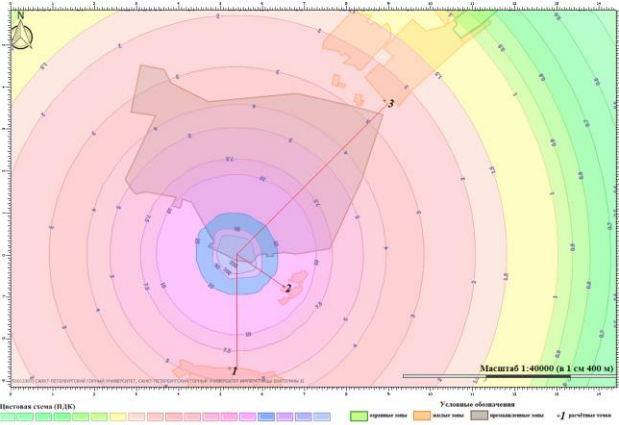


Рисунок 5 – Формирующийся ореол атмохимического загрязнения углеродом (сажей) в приземном слое атмосферы

Таблица 4 – Содержание НЦ в НЦСО после щелочного гидролиза в зависимости от выбранных параметрах при Ж:Т равным 5:1

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

Таблица 5 – Усреднённый химический состав минеральных добавок из НЦСО

Способ получения	КОН (5%)	КОН (10%)	КОН (15%)	H ₂ SO ₄ (30%)	H ₂ SO ₄ (40%)
Элемент	Валовое содержание элементов, мг/кг				
Pb	1850,1±92,5	1804,0±61,3	1918,0±65,2	2140,0±72,8	2017,0±68,6
Zn	51,3±2,6	46,4±2,5	42,9±2,3	н/о	н/о
Cu	294,1±14,7	227,3±12,5	230,2±12,7	37,5±2,1	30,5±1,7
Fe	3541,8±177,1	3312,5±122,6	3232,5±119,6	1048,0±38,8	1180,0±70,5
Mn	164,1±8,2	173,2±9,5	209,35±11,5	н/о	70,5±3,9
Cr(3 ⁺)	181,7±9,1	170,4±9,4	161,3±8,9	117,3±6,5	78,3±4,3
Ti	1002,6±79,1	969,1±53,3	876,3±48,2	1326,0±72,9	1438,0±79,1
Элемент	Валовое содержание элементов, г/кг				
Ca	114,99±1,38	100,30±1,30	96,45±1,25	122,20±1,59	121,40±1,58
K	100,85±5,04	115,55±6,36	223,85±12,31	1,42±0,08	1,54±0,09
C	97,48±7,80	88,40±7,10	61,00±4,88	178,50±14,28	192,60±15,41
N	17,03±1,19	14,80±1,18	11,50±0,92	36,80±2,94	71,70±5,74
S	0,05±0,004	0,05±0,004	0,05±0,004	47,30±3,78	45,50±3,64
Для полученных минеральных добавок расчетным методом установлен V класс опасности, при невозможности проведения биотестирования принят IV к.о. (по аналогу); н/о – не обнаружено					

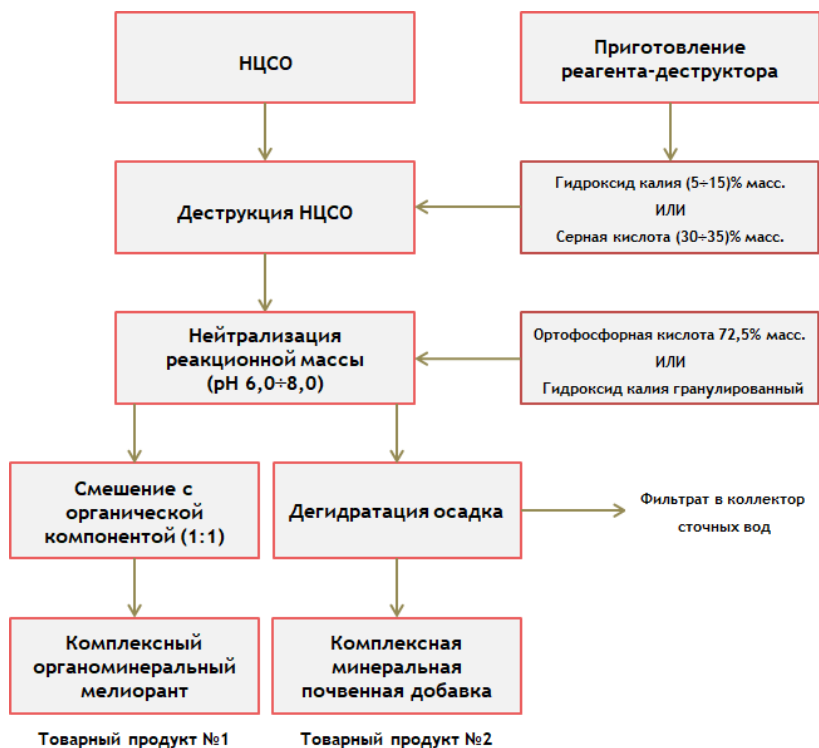


Рисунок 6 – Технологическая схема НЦСО с получением комплексных органоминеральных мелиорантов и минеральных почвенных добавок

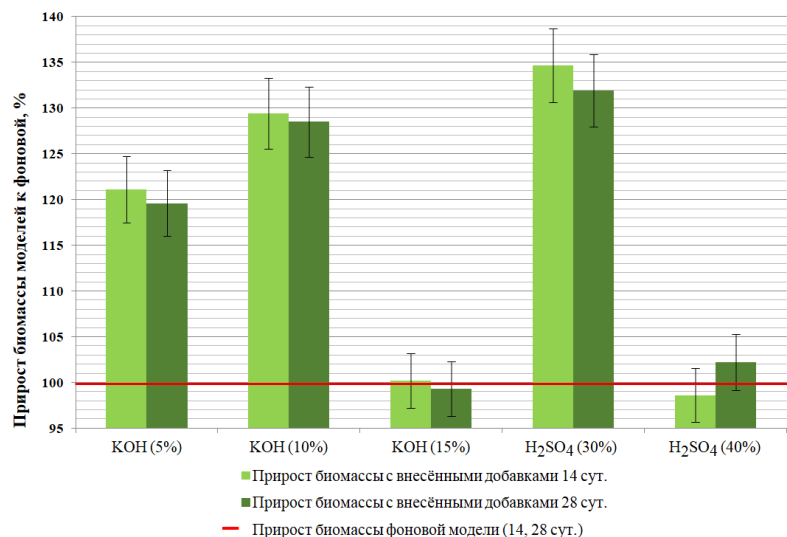


Рисунок 7 – Прирост биомассы наземной части растений при внесении комплексных минеральных добавок в подзолистые почвы

Таблица 6 – Усреднённый химический состав органоминеральных мелиорантов из НЦСО в сравнении с нормативными требованиями

ГОСТ Р 54534-2011 Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель			Способ получения мелиоранта				
Наименование показателя	Техническая рекультивация	Биологическая рекультивация	КОН (5%)	КОН (10%)	КОН (15%)	H ₂ SO ₄ (30%);	H ₂ SO ₄ (35%)
К.О.	IV, V	IV, V	4 (установлен биотестированием)				
Сухое в-во, %, 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	58,31±0,7	59,25±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±0,4	1,5±0,5
pH солевой вытяжки	5,0÷8,5	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	700,0	700,0	429±86	387±77	323±65	295±59	302±60
БПК, мг O ₂ /дм ³ не более	500,0	500,0	51±10	46±9	39±8	35±7	36±7
*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

*ГОСТ не устанавливает требования по содержанию К, Са, органического углерода и соотношению C/N, определены как дополнительные положительные характеристики; в таблице приведены % масс.; бактериологические показатели не определялись на основании санитарных документов на отходы животноводства.



Рисунок 8 – Примеры этапов и сосудов вегетационного опыта с комплексными органоминеральными мелиорантами

Таблица 8 – Коэффициент использования удобрения (КИУ) относительно фоновой модели с песком и фоновой модели с навозом

Вариант вегетационных моделей	Коэффициент использования удобрения, %	
	Овес посевной	
	К	Р
Фоновая модель навоз	17,93	5,08
КОН (5%)	9,27 (8,81)*	7,03 (3,99)
КОН (10%)	4,92 (4,67)	3,53 (1,92)
КОН (15%)	3,00 (2,87)	1,84 (1,43)
H ₂ SO ₄ (30%)	5,95 (5,67)	5,91 (2,71)
H ₂ SO ₄ (35%)	5,91 (5,64)	5,31 (2,43)
Вариант вегетационных моделей	Мятлик луговой	
	Мятлик луговой	
	К	Р
Фоновая модель навоз	0,93	0,36
КОН (5%)	1,11 (0,95)	0,97 (0,80)
КОН (10%)	1,08 (0,99)	0,81 (0,72)
КОН (15%)	0,19 (0,15)	0,07 (0,05)
H ₂ SO ₄ (30%)	1,05 (0,69)	1,02 (0,85)
H ₂ SO ₄ (35%)	0,79 (0,96)	1,22 (1,07)

*В скобках указан КИУ относительно фоновой модели с навозом «относительный контроль»

Avena Sativa: посеяно 50 шт., на 14 сутки сокращено до 20 шт. на 28 сутки – до 15 (рекомендовано при объеме вегетационного сосуда 6÷7 дм³).

Poa Pratensis: посеяно 100 шт., на 14 сутки сокращено до 50 шт. рекомендовано при объеме вегетационного сосуда 6÷7 дм³).

Таблица 7 – Параметры, оцениваемые для наземной и корневой частей растений в вегетационном опыте с полученными мелиорантами

Вариант вегетационных моделей	Масса наземной части (абс. сух.), г/вегетационный сосуд (прирост, %)*		Масса корней на воздушно сухое состояние, г/вегетационный сосуд (прирост, %) *	
	Овес посевной (Avena Sativa)	Мятлик луговой (Poa Pratensis)	Овес посевной (Avena Sativa)	Мятлик луговой (Poa Pratensis)
	61 сутки (Итог)	81 сутки (Итог)		
Фоновая модель (песок)	1,5267	0,0405	1,5585	0,4109
Фоновая модель (навоз)	2,4923	0,1435	3,0256	0,5267
КОН (5%)	3,1295 (+104,99/+25,57)	0,5610 (+1285,76/+290,86)	3,0561 (+96,09/+1,01)	0,9730 (+237,14/+184,74)
КОН (10%)	2,6219 (+71,74/+5,2)	0,7327 (+1710,10/+410,54)	3,4119 (+118,92/+12,77)	0,7236 (+176,347/+137,37)
КОН (15%)	2,4251 (+58,85/-2,70)	0,2830 (+599,08/+97,18)	3,6601 (+134,85/+20,97)	0,1734 (+42,26/32,92)
H ₂ SO ₄ (30%)	2,7804 (+82,12/+11,56)	0,5587 (+1280,28/+289,31)	4,7984 (+207,89/+58,60)	2,8686 (+699,48/+644,64)
H ₂ SO ₄ (35%)	2,7163 (+77,92/+8,99)	0,7375 (+1721,84/+413,85)	4,6071 (+195,61/+52,27)	1,4833 (+361,52/+281,62)

*В скобках указан прирост относительно фоновых моделей: в числителе – над фоновой моделью с песком; в знаменателе – над фоновой моделью с навозом

Таблица 9 – Коэффициенты контрастности относительно ПДК/ОДК в наземной части растений в конце вегетационного опыта

Вариант вегетационных моделей	Коэффициент контрастности относительно ПДК/ОДК _{почв}							
	Овес посевной (Avena Sativa)							
	As	Co*	Cr (3+)*	Cd	Cu*	Ni	Pb	Zn
КОН (5%)	0,022	0,241	0,009	0,1	0,024	0,004	0,005	0,01
КОН (10%)	0,022	0,807	0,020	0,1	0,039	0,09	0,006	0,06
КОН (15%)	0,056	0,928	0,033	0,1	0,188	0,05	0,008	0,11
H ₂ SO ₄ (30%)	0,020	0,984	0,028	0,1	0,053	0,08	0,003	0,03
H ₂ SO ₄ (35%)	0,021	0,970	0,028	0,1	0,055	0,08	0,003	0,04
Вариант вегетационных моделей	Мятлик луговой (Poa Pratensis)							
	Мятлик луговой (Poa Pratensis)							
КОН (5%)	0,02	0,13	0,00041	0,1	0,17	0,02	0,002	0,07
КОН (10%)	0,02	0,35	0,00004	0,1	0,05	0,01	0,001	0,05
КОН (15%)	0,06	0,28	0,00095	0,1	0,03	0,01	0,002	0,05
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

* рассчитаны по региональному фону (расположения предприятия) при отсутствии ПДК(ОДК)