



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ЕКОЛОГИЯ“

инж. Методи Кирилов Младенов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ПЕПЕЛИ ОТ ТЕРМИЧНИ ПРОЦЕСИ ОТ КОМПЛЕКС „СВИЛОЗА“

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“
по научна специалност
„Технологии за оползотворяване и третиране на отпадъци“

Научен ръководител: проф. д-р инж. Йончо Георгиев Пеловски

Научно жури:

1. проф. д-р Елена Желева
2. доц. д-р инж. Екатерина Тодорова
3. доц. д-р инж. Вилма Стоянова
4. доц. д-р инж. Николай Козарев
5. проф. д-р инж. Йончо Пеловски

София, 2012

Дисертационният труд е в обем от 140 страници формат А4, съдържа 43 фигури и 31 таблици. Цитирани са 181 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден от катедрения съвет на катедра „Инженерна екология” с необходимото разширение (заповед Р-ОХ-564/11.11.2011 год), на 25.11.2011 год.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 07.V. 2012 год, от 14,00 часа, в зала 424, сграда А на ХТМУ – гр. София, бул. „Св. Климент Охридски”, № 8.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в канцеларията на отдел „Научни съвети и докторанти”, сграда А (Ректорат), етаж 4, каб. 406.

СЪДЪРЖАНИЕ

<i>ВЪВЕДЕНИЕ</i>	3 стр.
<i>I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР</i>	4 стр.
<i>II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ</i>	6 стр.
1. Използвани суровини и методи за анализ. Резултати	6 стр.
1.1. Изходни суровини и методи за охарактеризиране	6 стр.
1.2. Резултати от извършените анализи	6 стр.
2. Състави за получаване на подобрители на почви и методи на изследване. Резултати	10 стр.
2.1. Изходни състави. рН.....	11 стр.
2.2. Гранулиране и изпитване на якост на натиск. Определяне на влагосъдържанието	12 стр.
3. Термичен анализ	15 стр.
4. Тестови съдови изпитания за оценка на агрохимичната ефективност на почвените подобрители.....	21 стр.
5. Еколого-техничко-икономически аспекти на оползотворяването на пепели и зелена луга в комплекс „Свилоза”.....	27 стр.
<i>III. ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ</i>	31 стр.
ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	33 стр.
<u>Списък на публикациите във връзка с дисертацията..</u>	34 стр.
<u>Списък на участията в научни прояви на които са докладвани резултати свързани с дисертационния труд</u>	35 стр.
<u>Списък на наградите във връзка с представяне на резултати по темата на дисертационния труд</u>	35 стр.

Въведение

Целулозно-хартиената промишленост е един от отраслите, генератори на многотонажни твърди и течни отпадъци с различна характеристика. Генерираните отпадъци създават проблеми от различен характер, тъй като от една страна се намалява ефективността на използване на суровинните ресурси, а от друга се създава възможност за евентуално замърсяване на околната среда, което от своя страна поражда риск и за здравето на работещите и хората от прилежащите селища. С различните нормативни документи на страната и Европейският съюз (ЕС), са въведени строги изисквания за управление на отпадъците с цел опазване на околната среда и здравето на хората. Ето защо основна задача на това управление е да се предотврати образуването на отпадъци и да се минимизират техните количества. Тези приоритетни цели могат да се постигат по различни начини в отделните производства в зависимост от нивото на използваните методи и техники. Необходимо е също така да се отчитат и възможностите за реализиране на иновационни технологични решения, водещи до повишаване на степента на използване на компонентите на суровинните ресурси чрез различни усъвършенствания на технологичните процеси или ако то е невъзможно, чрез използване на генерираните отпадъци, в това число и на пепелите като вторичен суровинен ресурс за производство на нови продукти.

Пепелите отделяни при изгаряне на различните твърди изкопаеми горива съдържат предимно оксиди като SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и в по-малки количества оксиди като CaO , MgO , K_2O , Na_2O и сулфати, като съставът им варира в зависимост от вида на използваната в горивния процес суровина. Пепелите, които се получават от окислителните термични процеси на горене на растителни суровини се характеризират с по-високо съдържание на CaO , K_2O и MgO и примеси от микроелементи, които зависят от типа на растителните видове. Утвърдена практика в индустриалните предприятия е депонирането на генерираните отпадъци от термичните процеси, което е икономически неизгодно за съответните фирми.

Настоящата дисертационна работа има за задача да изясни възможностите за прилагане на интегриран подход при третиране на отпадъците от една от големите фирми в страната за

производство на целулоза, от комплекса „Свилоза” в гр. Свищов с цел оползотворяване на генерираните пепели от термичния процес на изгаряне на дървесните остатъци и зелената луга, и получаването на нови продукти на тяхна основа.

I. Литературен обзор.

Направен е литературен обзор върху процесите и технологиите на целулозно-хартиеното производство (ЦХП) и генерираните основните видове отпадъци, както и прилаганите методи и техники за третиране и оползотворяване на отпадъци, включително съществуващите най-добри налични техники (НДНТ) за минимизиране на емисиите. Представени са резултати от изследвания върху предложени технологии и техники за преработване на отпадъците с цел постигане на устойчивост на целулозно-хартиените производства. Особено внимание е отделено на генерираните видове отпадъци от термичните процеси в комплекс „Свилоза”, гр. Свищов, като е посочено че най-крупнотонажните твърди отпадъци, които се депонират понастоящем са зелената луга и пепели от изгаряне на биомаса и са отразени посочените в литературата възможности за използването на тези отпадъци като вторичен суровинен ресурс.

Въз основа на литературния обзор са направени следните изводи:

♦ Наличните литературни данни показват, че в последните години в страната и света нараства производството на целулоза и хартия, което логично определя и нарастването на количествата на отделяните при тяхното производство отпадъци. Едни от екологосъобразните и технико-икономически целесъобразни направления за оползотворяването на тези отпадъци, са насочени към получаването на нови свързващи вещества и строителни изделия, а в последните години усилията на някои изследователи са насочени към използването им като суровинен ресурс за производството на подобрители за почви;

♦ Основните видове отпадъци генерирани от целулозното производство в комплекс „Свилоза” са пеплите от изгарянето на отпадъчни дървесни кори и опилки, отпадъци от калцинирането и

хидратирането на негасена вар и суспензиите от зелена луга. В зависимост от вида суровина и технологичните параметри на процесите фазовият и химичен състав на генерираните отпадъци може да се променя дори при използване на една и съща технология и процеси, което налага конкретна оценка и охарактеризиране на техния състав и свойства;

◆ Направеният анализ и обзор върху вида и количествата на генерираните отпадъци от комплекс „Свилоса” и възможностите за тяхното минимизиране и оползотворяване показват, че чрез подобряване на използваните техники в отделните производства, и/или чрез използването на някои от генерираните отпадъци като вторичен ресурс, е възможно да се подобрят екологичните показатели на предприятието;

◆ Изследванията и опитът в редица страни отдавна са доказали високата технико-икономическа ефективност от използването на пепели, сгурии и сгуро-пепелни смеси като вторичен суровинен ресурс. Данните показват, че в някои страни степента на оползотворяване на генерираните отпадъци от термични процеси е достигнало 50-100 %. Спо-голямата част от тях се използват за производството на свързващи вещества и строителни изделия и продукти;

◆ Перспективно направление за оползотворяване на генерираните отпадъци от пепели и зелена луга е за получаване на подобрители за почвите. За съжаление у нас изследванията в това направление е все още в начален стадий без реализирано практическо приложение.

Въз основа на анализа на съществуващите данни от литературния обзор са формулирани следните основни цели и задачи на настоящата дисертационна работа:

1. Да се проведат анализи и изследвания върху състава и свойствата на генерираните отпадъци от комплекс „Свилоса”, с цел оценка на техния потенциал като вторичен суровинен ресурс;
2. Да се проведат изследвания върху получаването на композитни смеси на база на генерираните отпадъци от същия

комплекс и добавъчни материали с оглед получаване на нови видове подобрители на почви;

3. Да се проведат изследвания за оценка свойствата на получените нови композитни продукти с цел осигуряване на възможност за практическо приложение;
4. Да бъдат проведени тестови съдови изпитания с цел оценка на ефективността на действие на получаваните нови продукти;
5. Да се предложи принципна технологична схема за гранулиране на композитните смеси, с цел практическа реализация на оползотворяването на изследваните отпадъци.

II. Експериментална част

1. Използвани суровини и методи за анализ. Резултати

1.1. Изходни суровини и методи за охарактеризиране

Основен суровинен ресурс за провеждане на планираните експериментални изследвания са отбрани средни проби от генерираните отпадъци от комплекс „Свилоза” в гр. Свищов – пепели от изгаряне на отпадъчните кори и остатъчната дървесна маса и отпадъчна зелена луга. За получаването на подобрители на почви са използвани и добавки от амониев сулфат – страничен продукт от демонстрационна електронно-лъчева инсталация за пречистване на отпадъчни индустриални газове, генерирани от ТЕЦ „Марица – Изток 2” и концентрирана сярна киселина. За осъществяване на тестовите съдови изпитания е подготвена почвена основа в тегловно съотношение *почва:пясък* = 1:9.

Основните техники и методи за пробоотбиране, подготовката на пробите за анализ, както и изследванията на състава и охарактеризиране на свойствата на използваните суровини, както и използваните апарати и измерителни условия за провеждане на анализите, подробно са описани в глава III на дисертацията.

1.2. Резултати от извършените анализи

Пепел от биомаса. Резултатите от химичния анализ на средномесечна проба от дървесна пепел, от комплекс „Свилоза” са представени в табл. 1.

Табл. 1. Резултати от анализ на химичния състав и подвижността на някои елементи и рН във водни елуати на пепел от дървесна биомаса.

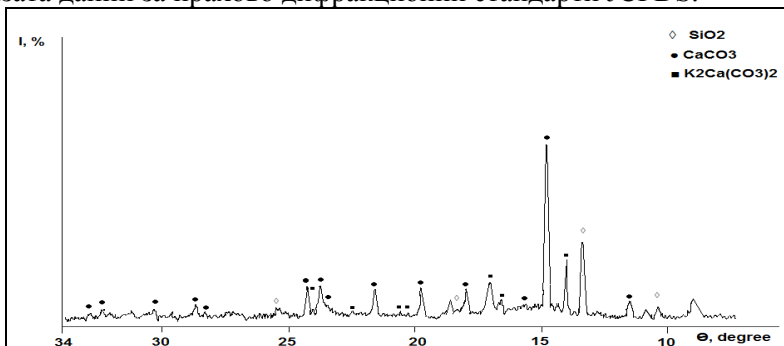
Изследван показател		Резултати
Влага, мас. %		0.40
Органично вещество (с.в.), мас. %		0.68
рН /H ₂ O/, рН		12.61
Соли, mSm/cm		10.95
Общо съдържание на макроеlementи (с.в.), мас. %	- N	0.040
	- P ₂ O ₅	0.722
	- K ₂ O	2.39
	- CaO	52.0
	-MgO	1.32
Съдържание на водоразтворими макроеlementи (с.в.), mg/100 g	- N – NO ₃	1.05
	- N – NH ₄	0.07
	- P ₂ O ₅	Следи
	- K ₂ O	209
	- CaO	1277
	- MgO	Следи
Съдържание на други водоразтворими подвижни йони (с.в.), mg/100 g	- Cl ⁻	69
	- SO ₄ ²⁻	39
	- Na ⁺	38
Общо съдържание на тежки метали (с.в.), mg/kg	- Cd	1.11
	- Pb	99.7
	- Cr	23.0
	- Ni	16.1
	- Cu	129
	- Zn	133
	- As	11.3

*с.в. – сухо вещество

От проведените изследвания е установено, че пепелта от изгарянето на биомаса има ясно изразен алкален характер (рН във воден извлек = 12.61), високо съдържание на оксидите на Са, К и Mg, и ниски концентрации на вредни вещества. Това я определя като подходящ алкален компонент за третиране на кисели почви.

На фиг. 1 е показана получената дифрактограма от проведения рентгенофазов анализ. Отделните фази са

идентифицирани на база сравнението на получените интензитети с базата данни за прахово дифракционни стандарти JCPDS.



Фиг. 1. Дифрактограма на проба пепел от биомаса.

Посредством извършеният рентгенофазов анализ се установява, че преобладаващата кристална фаза е калцит (CaCO_3) и в по-малки количества присъстват кварц (SiO_2) и $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

Образци от пепелите са подложени на кристалооптичен анализ. Резултатите от този анализ потвърдиха доминиращото присъствие на кристална фаза, чиито оптични характеристики съответстват на калцит. Установено е наличие и на кристална фаза със сиви интерференционни цветове, които са характерни за кварца. Установено бе, че средномесечната проба е с преобладаващ кристален характер.

Амониев сулфат. Използваният амониев сулфат е финнодисперсен продукт, получен при пречистването на отпадъчните газове на ТЕЦ „Марица – Изток 2”. Получените данни от анализа на използвания амониев сулфат са дадени в табл. 2.

Табл. 2. Съдържание на основни компоненти в отпадъчен амониев сулфат.

Изследван параметър	Мярка	Стойност
NH_4^+	%	20.85
NO_3^-	%	0.32
SO_4^{2-}	%	70.38
Амониев сулфат	%	96.76
Амониев нитрат	%	1.86
Неразтворими примеси	%	0.62

Вода	%	0.74
Pb	mg/kg	< 3
Cu	mg/kg	7
Zn	mg/kg	963
As	mg/kg	5
Cd	mg/kg	< 1
Ni	mg/kg	59
Cr	mg/kg	-
Hg	mg/kg	1

Измерените стойности за рН на водни разтвори на амониевия сулфат са в границите от 3.9 до 5.3, в зависимост от степента на разреждане. Данни от проведената оптичска и електронна микроскопия показват, че частиците на амониевия сулфат са с много малки размери и без определена форма, като съществена част от тях са в диапазона на нанопродуктите.

На база получените резултати от проведения термичен анализ на използвания амониев сулфат се доказва, че термичното разлагане на този продукт протича по аналогичен начин с това на чистия амониев сулфат.

Зелена луга. Проведеният химичен анализ проба от зелена луга показва, че тя съдържа 5-6 мас. % органична маса, 17-18 мас. % активен калциев и магнезиев оксид, 15 – 16 мас. % други оксиди. Общо в зелената луга се съдържат около 61 мас. % калциев карбонат. Зелената луга е с алкална реакция ($\text{pH} \approx 11.5$).

Почва. Извършените анализи за охарактеризиране на въздушно изсушената почва, която е използвана за подготовка на почвената основа за провеждане на съдовите тестови изпитания, са представени в табл. 3.

Табл. 3. Резултати от анализ на почвена проба.

Показател	Стойност
Относително тегло	2.69
Обемно тегло, g/cm^3	0.98
Порьозност, %	63
Активна почвена киселинност, рН	7.83
Електропроводимост, mS/cm	0.365
Обменна киселинност, мг.екв./100 g почва	2.32

Хидролитична киселинност, мг.екв./100 g почва	2.8
Съдържание на хумус, %	4.69
Сорбционен капацитет, мг.екв./100 g почва	49.0
Обменни бази (йони), мг.екв./100 g почва	46.2
Наситеност с бази, %	2.68
Ca ²⁺ , мг.екв./100 g почва	4.7
Mg ²⁺ , мг.екв./100 g почва	2.7
Общ фосфор, mg/L	58
Усвояем фосфор, mg/L	18
Фосфати (PO ₄ ³⁻), mg/L	> 10
Сульфати (SO ₄ ²⁻), mg/L	< 200
Азот – амонячен (NH ₄ ⁺), mg/L	50
Цинк (Zn), mg/L	2

От получените данни могат да се направят следните констатации: получената стойност за порьозността съгласно направеното сравнение със скалата за порьозността на Качински, показва, че същата е над нивото „задоволителна”. Хумусното съдържание в почвата е 4.69 % и за този тип почви може да се счита за „задоволително”. Установената стойност от 2.48 % за степента на наситеност с бази на отбраната почвена проба е сравнително ниска и това я причислява към групата на почвите, „нуждаещи се силно от варуване”. Измерената стойност за рН (Н₂О) за отбраната проба е 7.83. Съгласно диаграмата на Лукас и Девин, изобразяваща влиянието на рН върху достъпността на хранителните елементи за растенията, тази стойност не попада в оптималната граница на рН, при която се наблюдава ефективно усвояване от растенията на основните хранителни елементи. Измерената стойност за електропроводимостта е 0.365 mS/cm, което я определя като подходяща за засаждане на чувствителни на засоляване растения.

Пясък. Въздушно изсушеният речен пясък е подложен на стандартен ситов анализ с набор от сита със следните размери: 2.00 mm; 1.60 mm; 0.40 mm; 0.25 mm; 0.1 mm. Използваното количество проба е 100 g. Получените данни сочат, че преобладаващата фракция пясък (около 67 %) е с размери между 0.4 и 1.6 mm.

2. Състави за получаване на подобрители на почви и методи на изследване. Резултати

2.1. Изходни състави. рН

За получаване на подобрители за почвите е планирано и реализирано използването на различни съотношения на изходните компоненти в тях. Смесите съдържащи само пепел от биомаса и зелена луга и тези с добавка на амониев сулфат са обозначени като серия С и са представени в табл. 4. Смесите съдържащи пепел от биомаса, зелена луга и сярна киселина, са обозначени като серия М и са представени в табл. 5.

При подготовката на смесите съдържащи амониев сулфат протича обменна реакция по реакция 1:



Табл. 4. Изходни компоненти за получаване на серия С.

Смес №	Пепел от биомаса, g / %	Зелена луга, g / %	Амониев сулфат, g / %
C1	500 / 50	500 / 50	0
C2	550 / 55	450 / 45	0
C3	600 / 60	400 / 40	0
C4	300 / 30	400 / 40	300 / 30
C5	450 / 45	350 / 35	200 / 20
C6	500 / 50	400 / 40	100 / 10
C7	350 / 35	300 / 30	350 / 35
C8	500 / 50	250 / 25	250 / 25
C9	550 / 55	200 / 20	250 / 25

Табл. 5. Изходни компоненти за получаване на серия М.

Смес №	Дървесна пепел, g / %	Зелена луга, g / %	Сярна киселина, g / %
M1	500 / 50	150 / 15	350 / 35
M2	600 / 60	300 / 30	100 / 10
M3	450 / 45	400 / 40	150 / 15
M4	500 / 50	300 / 30	200 / 20
M5	550 / 55	300 / 30	150 / 15
M6	550 / 55	350 / 35	100 / 10
M7	450 / 45	300 / 30	250 / 25

M8	500 / 50	400 / 40	100 / 10
M9	600 / 60	200 / 20	200 / 20

При получаване на смесите от серия М протича неутрализация на част от съдържащите се алкални компоненти по реакция 2:



Измерените стойности на рН на водни извлеци от получените смеси са представени в таблици 6 и 7.

Табл. 6. Стойности за рН на смеси от серия С.

Смес	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
<i>pH</i>	13,12	13,16	13,10	8,78	8,45	12,36	8,15	8,50	8,78

Табл. 7. Стойности за рН на смеси от серия М.

Смес	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
<i>pH</i>	12,25	12,59	12,60	12,62	12,59	12,62	12,55	12,59	12,57

От двете таблици е видно, че смесите получени с добавка на сярна киселина имат по-високи стойности за рН от тези с добавка на амониев сулфат и по-ниски от двукомпонентните смеси на база пепел и зелена луга. Получените резултати потвърждават възможността за протичане на реакции 1 и 2, които контролират рН на почвения разтвор и по този начин определят и ефективността на продуктите при различните почви.

2.2. Гранулиране и изпитване на якост на натиск. Определяне на влагосъдържанието

Механизираното внасяне на подобрителите в почвата изисква те да бъдат предварително гранулирани. За експерименталната работа е избран методът на пресовото гранулиране. Използвана е хидравлична преса с възможности за прилагане на налягане до 49.03 МПа. Пресформите са с вътрешен диаметър на отвора, съответно 10 и 20 mm. Получаваните гранули са с цилиндрична форма (фиг. 2). От използваните две пресформи се получават два вида таблетки с геометрични размери, съответно: $d_1 = 10 \text{ mm}$, $h_1 = 10 \text{ mm}$ и $d_2 = 20 \text{ mm}$, $h_2 = 10 \text{ mm}$.



Фиг. 2. Вид на получаваните гранули.

A) $d_1 = 10 \text{ mm}$, $h_1 = 10 \text{ mm}$; Б) $d_2 = 20 \text{ mm}$, $h_2 = 10 \text{ mm}$.

При провеждане на експеримента от всяка изходна смес са селектирани по три гранули, получени при шест различни налягания, съответно: 7.35 МПа, 9.81 МПа и 12.26 МПа – за таблетки с размери $d_1 = 10 \text{ mm}$ и $h_1 = 10 \text{ mm}$, и 14.71 МПа, 19.61 МПа и 24.52 МПа – за таблетки с размери $d_2 = 20 \text{ mm}$ и $h_2 = 10 \text{ mm}$. Пресованите и изсушени гранули са подложени на изследване и определяне на тяхната якост на натиск. Съдържанието на влага в получените гранули от серия С е представено в табл. 8. В табл. 9 и 10 са представени получените данни за якостта на натиск на получените гранули от серия С.

Табл. 8. Опитни данни за съдържанието на влага в гранулите от серия С.

Налягане на пресоване, МПа	Диаметър на гранулите, mm	Съдържание на влага в гранулите от съответните смеси (W), %								
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
7.35	$d_1 = 10$	21.46	22.18	18.70	18.71	14.18	20.05	14.60	11.61	9.29
9.81	$d_1 = 10$	22.62	19.43	17.85	13.09	16.44	19.74	14.41	10.45	10.61
12.26	$d_1 = 10$	22.42	20.70	16.55	21.66	17.39	20.34	17.57	10.27	11.67
14.71	$d_2 = 20$	15.57	17.12	15.37	14.97	17.14	22.04	16.77	12.50	14.27
19.61	$d_2 = 20$	15.93	16.27	13.37	15.20	16.22	21.07	16.91	13.25	14.41
24.52	$d_2 = 20$	13.86	16.24	12.92	15.90	13.80	21.56	16.79	12.58	16.31

Табл. 9. Резултати от изпитване на статична якост на натиск на гранули с диаметър $d_1 = 10 \text{ mm}$ и височина $h_1 = 10 \text{ mm}$ от смеси C1-C9.

Налягане на пресоване, <i>MPa</i>	Статична якост на натиск, за гранулите от съответната смес, <i>MPa</i>								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
7.35	57.95	31.04	41.64	69.35	73.63	47.82	91.20	131.10	56.76
9.81	56.05	43.94	52.09	88.11	70.46	31.83	81.23	146.16	73.31
12.26	61.75	45.60	57.64	63.97	91.36	52.73	47.34	157.94	76.63

Табл. 10. Резултати от изпитване на статична якост на натиск на гранули с диаметър $d_2 = 20 \text{ mm}$ и височина $h_2 = 10 \text{ mm}$ от смеси C1-C9.

Налягане на пресоване, <i>MPa</i>	Статична якост на натиск, за гранулите от съответната смес, <i>MPa</i>								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
14.71	65.00	40.00	40.33	49.00	54.00	21.67	43.00	87.33	87.00
19.61	55.00	50.00	59.00	52.66	73.00	28.33	39.67	64.33	52.00
24.52	70.00	36.67	66.33	49.00	113.33	26.33	39.33	81.67	67.67

Съдържанието на влага в получените гранули, варира от 9.29 до 22.62 %, което е указание за необходимост от сушенето им. Статичната якост на гранулите варира от 21 до 158 MPa и тя е порядък по-висока от стандартизираните изисквания към физико-механичните свойства на минералните торове.

Влажността на получените гранули от серия М е дадено в табл. 11, а статичната якост на натиск – в табл. 12 и 13.

Табл. 11. Опитни данни за съдържанието на влага в гранулите от серия М.

Налягане на пресоване, <i>MPa</i>	Диаметър на гранулите, <i>mm</i>	Съдържание на влага в гранулите от съответните смеси (<i>W</i>), %								
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
7.35	$d_1 = 10$	2.43	4.86	14.31	4.45	7.89	16.62	6.36	12.27	1.71
9.81	$d_1 = 10$	2.75	4.98	14.03	4.69	8.32	14.66	5.78	11.60	1.56
12.26	$d_1 = 10$	2.59	4.67	13.27	4.53	8.76	13.91	6.16	11.69	1.61
14.71	$d_2 = 20$	2.57	4.63	10.98	3.69	9.77	15.61	6.96	12.04	1.69
19.61	$d_2 = 20$	2.34	4.40	11.32	3.77	9.85	15.61	6.72	11.49	1.63
24.52	$d_2 = 20$	2.14	4.30	11.66	3.79	10.30	15.05	6.37	11.52	1.61

Табл. 12. Резултати от изпитване на статична якост на натиск на гранули с диаметър $d_1 = 10 \text{ mm}$ и височина $h_1 = 10 \text{ mm}$ от смеси М1-М9.

Налягане на пресоване, МПа	Статична якост на натиск, за гранулите от съответната смес, МПа								
	М1	М2	М3	М4	М5	М6	М7	М8	М9
7.35	10.99	14.42	6.17	13.30	11.80	8.45	12.16	4.19	11.11
9.81	8.43	13.56	5.38	11.13	16.44	5.68	9.71	4.73	9.97
12.26	7.38	13.60	7.34	14.46	14.07	6.94	14.63	4.72	8.71

Табл. 13. Резултати от изпитване на статична якост на натиск на гранули с диаметър $d_2 = 20 \text{ mm}$ и височина $h_2 = 10 \text{ mm}$ от смеси М1- М9.

Налягане на пресоване, МПа	Статична якост на натиск, за гранулите от съответната смес, МПа								
	М1	М2	М3	М4	М5	М6	М7	М8	М9
14.71	4.85	6.47	3.63	6.32	6.67	7.50	6.33	2.60	5.39
19.61	5.25	7.06	3.60	7.09	8.04	6.37	6.57	4.22	5.79
24.52	5.39	7.40	5.20	7.49	8.53	9.41	7.40	4.56	6.42

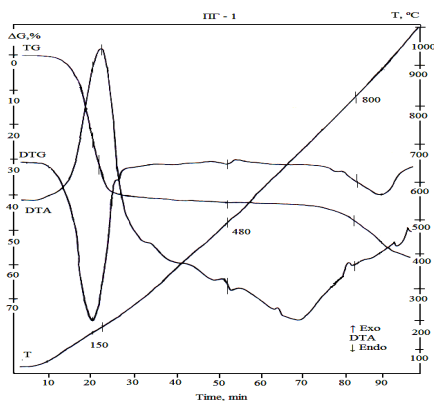
Установено бе, че при добавянето на сярна киселина получените якости на натиск са значително по-ниски от якостите на натиск получени за серия С. Измерените статични якости на таблетите, получени от смесите съдържащи сярна киселина, варират от 2.60 до 16.44 МПа.

От получените данни за якостта на натиск на гранулите от смеси от серия С, стойностите за смеси С5 и С8 и за двата диаметъра на таблетите са най-високи и могат да бъдат препоръчани за практиката. Таблетите от тези смеси са най-трудно разрушими, което предполага тяхната по-висока устойчивост по време на транспортиране и внасяне в почвите. Следователно, тегловните съотношения на влаганите компоненти за получаване на продуктите тип С5 и С8 (*пепел от биомаса: зелена луга: амониев сулфат* за С5 = 2.25:1.75:1 и за С8 = 2:1:1) биха могли да се приемат за оптимални при евентуално организиране на производството на гранулирани подобрители за почви. При получаването на продуктите от смеси от серия М оптималното съотношение е при смес М5 (*пепел от биомаса: зелена луга: сярна киселина* = 3.7:2:1).

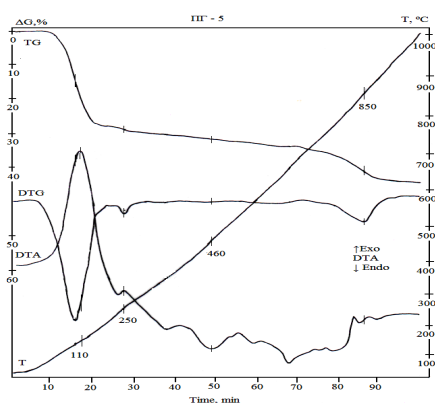
3. Термичен анализ

Термо-физико-химичните свойства на получените подобрители са охарактеризирани чрез провеждане на термичен анализ. Изследванията са проведени в температурния интервал 10–1 000 °C, със скорост на нагряване – 10 °C/min. Теглото на използваните за изследванията проби е 500 mg – за серия С и 40 mg – за серия М. Точността на промяна на температурата е $\pm 2,5$ °C. Част от получените графични зависимости от анализа на композитните смеси от серия С са представени на фиг. 3–6, а регистрираните изменения са обобщени в табл. 14.

За смесите на дървесна пепел и зелена луга (фиг. 3) са характерни два основни температурни интервала – от 45 до 280 °C, където загубата на маса е в границите 29.9–39 % и от 790 до 860 °C, където загубите са 2–5 %. Отчитайки екзотермичния характер на термoeфекта в първия интервал може да се допусне, че масовите загуби са свързани преди всичко с генерирането на газови емисии от окислението на органичната компонента на зелената луга. Загубите на маса в температурния интервал 790–860 °C очевидно са свързани с декарбонизация на присъстващите карбонати в пепелите, индикатор за което е нарастването на тегловните загуби с повишаване съдържанието на дървесна пепел в смесите.



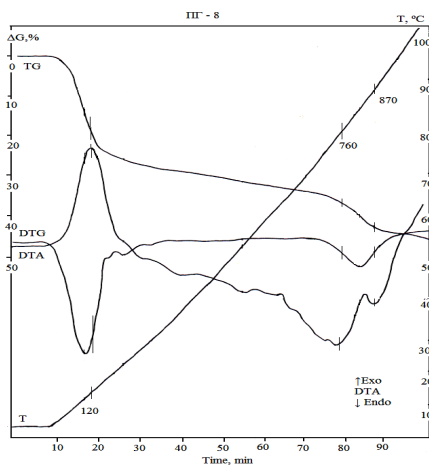
Фиг. 3. Дериватограма на смес C1.



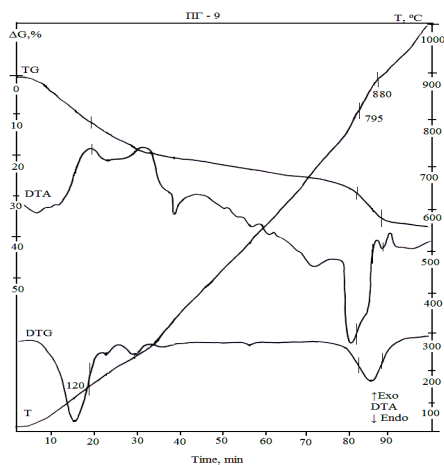
Фиг. 4. Дериватограма на смес C5.

Въвеждането на трети компонент в системата (10–35 % амониев сулфат) води до протичане на взаимодействие с други компоненти от смесите, променяйки скоростта и характера на протичащите процеси на термично разграждане. Продуктите от смесите с най-високо съдържание на амониев сулфат (30-35 %) и зелена луга (30-40 %) определят най-значими масови загуби, независимо, че за повечето от смесите се запазват установените и при първите три смеси температурни интервали на основни промени. Повишеното съдържание на амониев сулфат (30-35 %) и сравнително високото съдържание на зелена луга (30-40 %) показва, че в тези случаи декарбонизация не настъпва (фиг. 4-6) в температурния интервал от 790 до 860 °С, което е доказателство за протичането на обменна заместваща реакция между калциевите съединения (хидрооксид и карбонат) още в процеса на формиране на този тип смеси.

Промяната в съотношението между отделните компоненти на сместа, в посока намаляване количеството на зелената луга, е свързана с понижаване на крайната температура на окисление на органичните вещества, внасяни с лугата (табл. 14). Очевидно това е свързано и с възможността за протичането на обменни взаимодействия при внасянето на амониев сулфат.



Фиг. 5. Дериватограма на смес C8.



Фиг. 6. Дериватограма на смес C9.

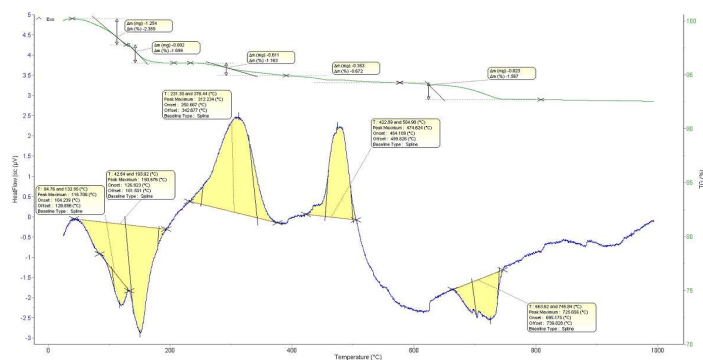
Табл. 14. Загуба на маса при анализа на продуктите от серия С.

Смес	Температура, °C			Загуба на маса, %		
	Инфлексна точка	Начало	Край	Начало	Край	Сумарна загуба (ΔG)
C1	150	50	220	0.0	39.0	39.0
C1	480	470	500	41.0	42.0	1.0
C1	800	790	820	44.0	46.0	2.0
C2	180	45	280	0.0	36.0	36.0
C2	415	375	450	36.0	37.0	1.0
C2	470	450	525	37.0	37.5	0.5
C2	820	795	860	42.0	45.8	3.8
C3	160	40	220	0.0	29.9	29.9
C3	450	385	480	31.0	33.0	2.0
C3	820	810	850	36.0	41.0	5.0
C4	160	50	210	0.1	41.0	40.9
C4	460	450	475	47.0	48.0	1.0
C4	770	755	780	50.5	51.0	0.5
C4	790	780	810	51.0	52.5	1.5
C5	110	80	215	0.0	28.0	28.0
C5	460	400	520	30.5	32.0	1.5
C5	850	835	870	38.0	42.0	4.0
C6	130	50	170	0.0	30.4	30.4
C6	800	730	880	36.0	45.0	9.0
C7	150	50	169	2.0	24.5	22.5
C7	310	270	350	28.5	32.0	3.5
C7	820	800	830	38.0	40.5	2.5
C8	120	27	180	0.0	24.5	24.5
C8	760	700	840	36.5	41.0	4.5
C8	870	845	890	41.0	43.1	2.1
C9	120	100	170	2.0	13.0	11.0
C9	795	780	880	27.2	33.2	6.0
C9	880	865	910	34.5	36.0	1.5

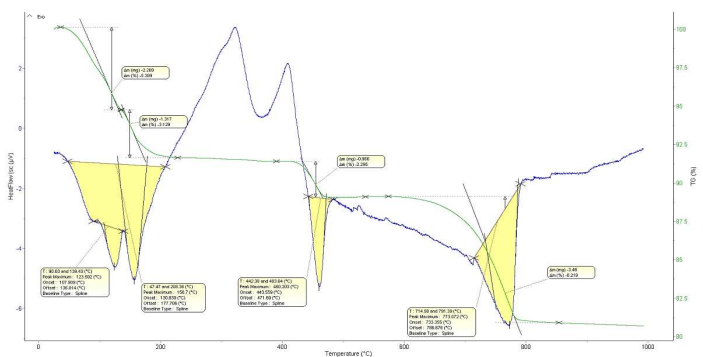
Данните от TG-DTA анализа на смеси от серия М показват, че за при тези смеси е характерен начален температурен интервал (50-180 °C) където ясно се наблюдават моно- или поливърхови ендотермични пикове. В този сравнително ограничен температурен интервал се регистрира най-голяма загуба на тегло (вж. табл. 15). Това води до хипотезата, че началните пикове тук най-вероятно се

дължат на дехидратация на физическата вода и получавания гипс, след което започва окисление на органичната компонента внасяна със зелената луга в смесите. По-голямото количество зелена луга обуславя и по-ранното настъпване на процеса на окисление и то с по-голяма интензивност.

Част от получените TG-DTA графики от анализа на композитните продукти от серия М са представени на фиг. 7–9, а получените при обработката на зависимостите резултати са обобщени в табл. 15.



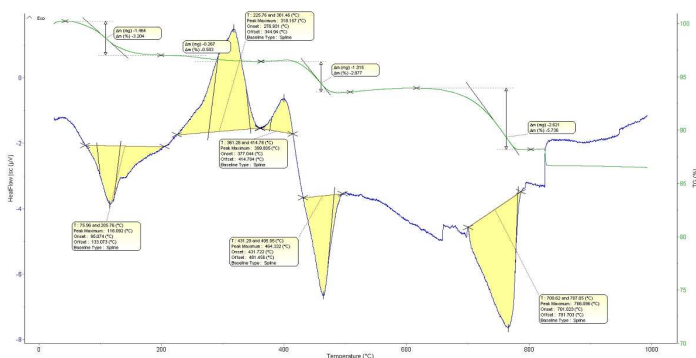
Фиг. 7. TG-DTA зависимост от анализа на смес М1.



Фиг. 8. TG-DTA зависимост от анализа на смес М5.

Анализът на получените резултати показва, че при седем от смесите в температурния интервал от ≈ 250 до ≈ 400 °C, се регистрират екзотермични ефекти, които при част от смесите са

двойни (фиг. 9). В следващия температурен интервал от ≈ 380 до ≈ 480 °C се регистрира само един характерен ендотермичен ефект за всички смеси. Логично е тези загуби съпроводени с ендотермичен ефект да са свързани с преминаване в неразтворима форма на получавания гипс. При всички продукти, в температурния интервал от 720 до 785 °C се установява ясно изразен ендотермичен ефект, дължащ се най-вероятно на настъпващи процеси на декарбонизация на нереагиралия CaCO_3 .



Фиг. 9. TG-DTA зависимост от анализа на смес М9.

Табл. 15. Загуба на маса при анализа на продуктите от серия М.

Смес	Температура, °C			Загуба на маса, %		
	Инфлексна точка	Начало	Край	Начало	Край	Сумарна загуба (ΔG)
M1	116.7	104.3	129.9	100	97.6	2.4
M1	150.7	126.9	181.5	97.6	95.9	1.7
M1	312.2	250.7	342.7	95.8	94.6	1.2
M1	474.6	454.1	499.8	94.6	93.9	0.7
M1	725.7	695.1	739.8	93.9	92.3	1.6
M2	114.3	67.1	129.7	100	95.1	4.9
M2	325.0	307.5	346.2	95.1	95.0	0.1
M2	460.0	417.5	480.0	95.0	87.8	7.2
M2	755.9	702.5	770.4	87.8	79.3	8.5
M3	98.6	73.4	121.5	100	86.0	14.0
M3	400.3	383.8	418.1	85.9	85.8	0.1
M3	445.4	421.8	456.3	85.8	83.4	2.4
M3	761.8	723.8	770.2	83.4	75.2	8.2

M4	117.7	98.2	129.5	100	95.8	4.2
M4	151.8	135.0	164.2	95.8	93.3	2.5
M4	450.3	416.2	464.2	92.4	90.0	2.4
M4	761.3	697.5	775.7	90.0	83.7	6.3
M5	123.6	107.9	136.8	100	94.6	5.4
M5	156.7	130.8	177.7	94.6	91.5	3.1
M5	460.2	443.6	471.7	90.6	88.3	2.3
M5	773.1	733.4	786.7	88.3	80.1	8.2
M6	140.6	57.0	176.3	100	96.7	3.3
M6	312.6	270.1	345.2	96.7	95.2	1.5
M6	470.3	445.6	484.9	91.7	87.4	4.3
M6	780.2	732.9	792.2	87.1	80.6	6.5
M7	125.7	78.2	159.9	97.8	91.9	5.9
M7	319.5	291.2	353.4	90.9	90.2	0.7
M7	438.1	408.7	458.3	90.2	89.7	0.5
M7	752.1	719.3	762.3	87.5	85.4	2.1
M8	83.7	61.2	125.3	100	91.5	8.5
M8	326.5	287.9	352.2	90.9	90.7	0.2
M8	444.5	426.9	457.3	89.4	87.2	2.2
M8	767.1	732.5	779.2	81.6	75.9	5.7
M9	116.1	95.1	133.1	100	96.8	3.2
M9	318.2	276.9	344.9	96.8	96.2	0.6
M9	464.3	431.7	481.5	96.0	93.5	2.5
M9	766.1	701.0	781.7	93.0	88.2	4.8

4. Тестови съдови изпитания за оценка на агрохимическата ефективност на почвените подобрители

Съдовите опити са проведени в периода 01.06–12.09.2010 година при непрекъснато контролиране на влажността на почвената основа и поливната норма. Използвани са два сорта пипер: „Сиврия СТ” (А) и „Софийска капия” (Б), избрани на база извършено предварително литературно проучване, с цел постигане на съответствие между оптималните условия за тяхното развитие в климатичните условия на избрания район, в който са проведени изпитанията. Използваните при експеримента съдове са с вместимост 500 ml. Като субстрат за почвена основа е използвана смес от пясък и ниско-продуктивна почва в тегловно съотношение 9:1, и размери на частиците под 2 mm.

Съдовите изпитания са реализирани с продукти, получени от смеси С5, С8 и М5, които бяха селектирани на основа на установените им свойства. Използвани са четири норми на приложение на подобрителите, като за всяка норма са заложени по три броя растения. Заложени са и по пет съдове с контролни растения за двата сорта. Приложените количества на подобрителите са съответно: 0 % (контрола), 50 %, 100 %, 150 % и 200 % от оптималната норма (ОН), установена на база литературни данни (табл. 16). Вегетационните съдови изпитания са проведени с две различни форми на внасяните подобрители – прахова и таблетна. Използваните схеми за провеждане на експериментите са представени в табл. 17.

Табл. 16. Приложени норми на подобрителите.

Серия пипер (сорт)	<i>Норма</i>				
	0 % ОН, kg/dka	50 % ОН, kg/dka	100 % ОН, kg/dka	150 % ОН, kg/dka	200 % ОН, kg/dka
А (Сиврия)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00
Б (Софийска капия)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00

Табл. 17. Шифър на провежданите съдови опити, приложена норма и форма на използваните подобрители.

Шифър		Вид на подобрителя	Форма на подобрителя	Приложена норма, g/kg суха почва
<i>A00000</i>	<i>B00000</i>	-	-	<i>0</i>
АС8Т0,5	БС8Т0,5	С8	таблетна	2.50
АС8Т1,0	БС8Т1,0	С8	таблетна	5.00
АС8Т1,5	БС8Т1,5	С8	таблетна	7.50
АС8Т2,0	БС8Т2,0	С8	таблетна	10.00
АС8П0,5	БС8П0,5	С8	прахова	2.50
АС8П1,0	БС8П1,0	С8	прахова	5.00
АС8П1,5	БС8П1,5	С8	прахова	7.50
АС8П2,0	БС8П2,0	С8	прахова	10.00
АС5Т0,5	БС5Т0,5	С5	таблетна	2.50
АС5Т1,0	БС5Т1,0	С5	таблетна	5.00
АС5Т1,5	БС5Т1,5	С5	таблетна	7.50
АС5Т2,0	БС5Т2,0	С5	таблетна	10.00
АС5П0,5	БС5П0,5	С5	прахова	2.50

AC5П1,0	BC5П1,0	C5	прахова	5.00
AC5П1,5	BC5П1,5	C5	прахова	7.50
AC5П2,0	BC5П2,0	C5	прахова	10.00
AM5T0,5	BM5T0,5	M5	таблетна	2.50
AM5T1,0	BM5T1,0	M5	таблетна	5.00
AM5T1,5	BM5T1,5	M5	таблетна	7.50
AM5T2,0	BM5T2,0	M5	таблетна	10.00
AM5П0,5	BM5П0,5	M5	прахова	2.50
AM5П1,0	BM5П1,0	M5	прахова	5.00
AM5П1,5	BM5П1,5	M5	прахова	7.50
AM5П2,0	BM5П2,0	M5	прахова	10.00

По време на изпитанията са наблюдавани и измервани следните параметри на развиващите се експериментални растения: диаметър и височина на стъблото, брой листа и брой цветове. Отчитането на параметрите е извършено посредством преки наблюдения и директни ежеседмични измервания.

Обобщените данни от проведения експеримент, за двата сорта пипер, при различните форми на внасяне на използваните типове подобрители и при различните използвани норми са представени подробно в дисертацията. За краткост, само част от получените данни са представени тук (табл. 18 и 19 и фиг. 10–13).

Табл. 18. Данни за броя цветове на експерименталните растения от сорт „А”, при използване на подобрител тип С8.

Шифър*	Ден на отчитане								
	49	56	63	70	77	84	91	98	105
A00000	0	0	0	0	1.2	1.6	1.8	2.3	2
AC8T0,5	0	0	0	0	0.3	0	0.3	0.7	1.3
AC8T1,0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7
AC8T1,5	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	0.7	1	1.3
AC8T2,0	0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3	1.3
AC8П0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC8П1,0	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3
AC8П1,5	0	1	1	1	1	1	1	1	1
AC8П2,0	0.3	0.7	0.7	0.7	0.3	1.3	0.7	1	0.3

* виж разшифровката в таблица 17, стр. 22.

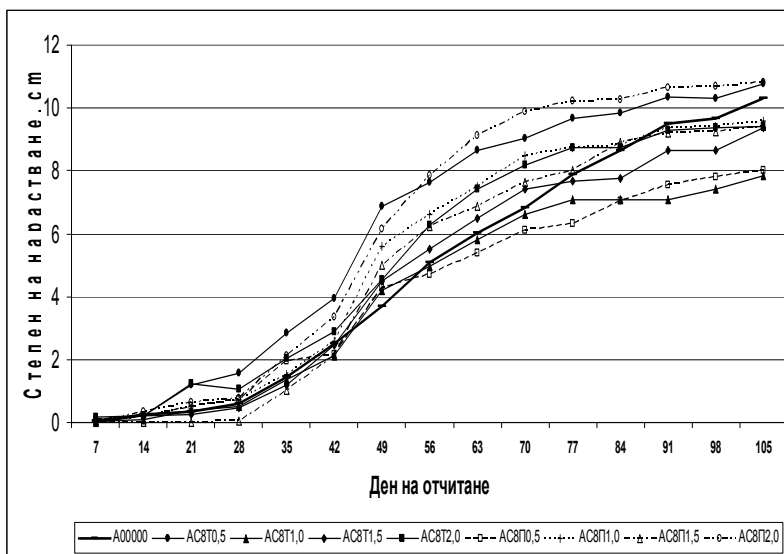
Забележка: Получените стойности са средноаритметична величина с дименсия брой цветове.

Табл. 19. Данни за броя цветове на експерименталните растения от сорт „Б”, при използване на подобрител тип С8.

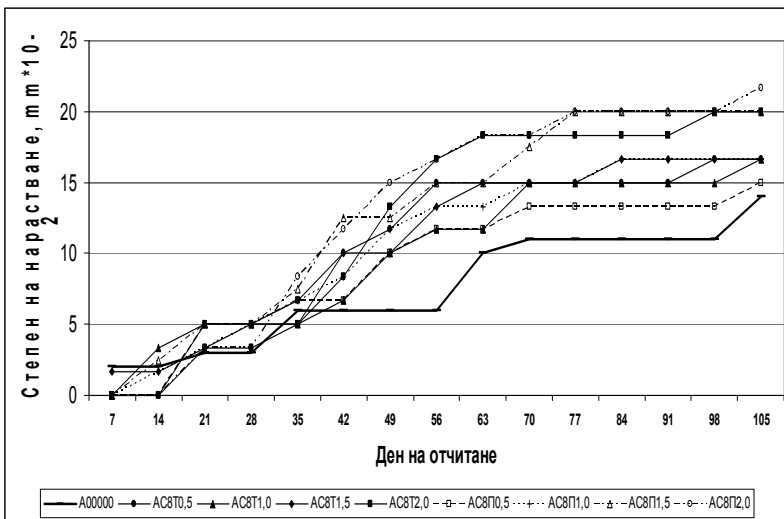
Шифър*	Ден на отчитане								
	49	56	63	70	77	84	91	98	105
Б00000	0	0.2	0.2	1	1.2	1.4	2	2.2	2
БС8Т0,5	0	0	0	0	0.3	1	1.3	1	1.3
БС8Т1,0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1	1	1	1
БС8Т1,5	0	0.7	0.3	0	0.3	1.7	1.7	2	1.7
БС8Т2,0	0.7	0.7	0.7	0	0.3	0.3	0.3	1	1.3
БС8П0,5	0.3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1
БС8П1,0	0	0.7	0.7	0.7	1.7	2.3	2	2	1.7
БС8П1,5	0	0.3	0.7	1	1	0.3	1	1	2
БС8П2,0	1.3	1.7	2.3	2	1.3	1	1	1	1

* виж разшифровката в таблица 17, стр. 22.

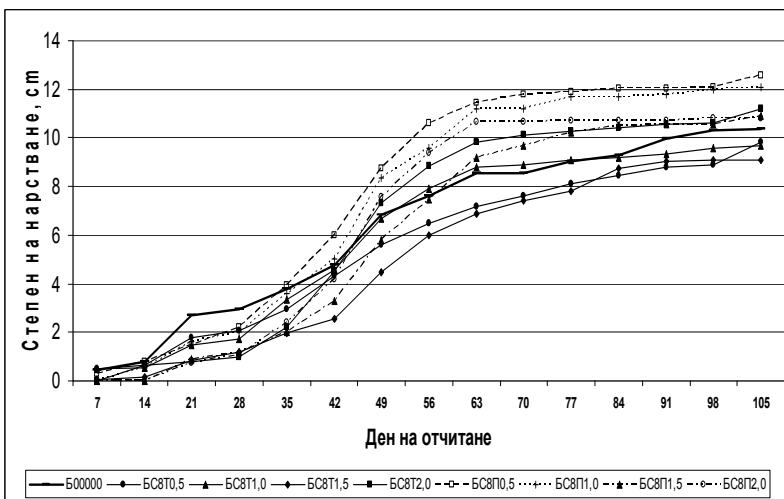
Забележка: Получените стойности са средноаритметична величина с дименсия брой цветове.



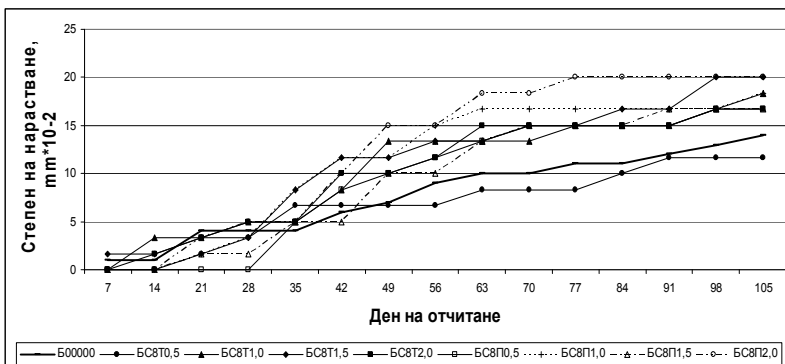
Фиг. 10. Изменение на височината на стъблото на растенията от сорт „А”, при използване на подобрител тип С8.



Фиг. 11. Изменение на диаметъра на растенията от сорт „А”, при използване на подобрител тип С8.



Фиг. 12. Изменение на височината на стъблото на растенията от сорт „Б”, при използване на подобрител тип С8.



Фиг. 13. Изменение на диаметъра на растенията от сорт „Б“, при използване на подобрител тип С8.

Резултатите за сорт „Сиврия СТ“ (А), при приложение на подобрител тип С8, показват, че височината на растенията е по-голяма за целия вегетационен период при използване на норми от 2.5 g/kg суха почва за таблетната форма и 10.0 g/kg за праховата форма на подобрителя. При всички приложение норми и независимо от формата на подобрителя, диаметърът на стъблата на растенията е по-голям от този на контролните растения. Най-ранен цъфтеж (на 49-тия ден) е регистриран при норми 5.0 и 7.5 g/kg за таблетната форма и 7.5-10.0 g/kg – за праховата форма на подобрителя. За праховата форма на подобрител С8 като оптимална норма може да се приеме 10.0 g/kg, където по-високите стойности на измерваните параметри (*височина и диаметър на стъблото и брой на листата*) се запазват през целия период на наблюдение.

Получените резултати за сорт „Софийска капия“ (Б), при подобрител от тип С8 показват, че за показател брой листа три от приложените норми на праховата форма дават по-добри резултати от контролата. За показател височина на стъблото всички експериментални растения, при всички приложени норми с праховата форма на подобрителя показват по добри стойности на нарастване от контролата, а от таблетната само при норма 10.0 g/kg. От приложените норми и от двете форми на прилагане на подобрителя, единствено при растенията с приложена норма 2.5 g/kg в таблетна форма диаметърът на стъблата е по-малък от

контролата. Най-ранен цъфтеж (на 49 ден) е регистриран при норми 5.0 g/kg и 10.0 g/kg за таблетната форма и 2.5 g/kg и 10.0 g/kg – за праховата форма на подобрителя.

За сорт „Сиврия СТ” (А), при приложение на подобрител тип С5, по-високи стойности са получени за параметри височина и диаметър на стъблото за началния период на вегетация, а за продължителен период от време са отчетени по-голям брой листа при приложените по-високи норми – 5.0-10.0 g/kg почва. Най-ранно появяване на цъфтеж (на 56-тия ден) се наблюдава при приложени норми 7.5 g/kg при таблетната форма и 10.0 g/kg за праховата форма.

При сорт „Софийска капия” (Б), за подобрител тип С5, за показател брой листа, не се наблюдава нарастване спрямо контролата. За параметър височина на стъблото приложените норми в прахова форма – 2.5 g/kg и 10.0 g/kg и в таблетна форма – 10.0 g/kg, показват по-висока степен на нарастване. Всички приложени норми за праховата форма на подобрителя и за таблетната форма – 5.0 g/kg и 7.5 g/kg, показват по-високи стойности на нарастване на диаметъра на стъблото на експерименталните растения от контролата. Най-ранен цъфтеж тук се наблюдава при норма 2.5 g/kg в прахова форма (на 49 ден от засаждането).

За сорт „Сиврия СТ” (А), при подобрител тип М5 по-високи стойности на наблюдаваните параметри се установяват само за високите норми, като при праховата форма се регистрират по-устойчиви положителни резултати.

За сорт „Софийска капия” (Б), при подобрител тип М5, стойностите за параметър брой листа са по-високи през целия период на експеримента при норми съответно: 2.5 g/kg за таблетната форма и 7.5 g/kg за праховата форма. При показател височина на стъблото, като най-ефективни се открояват норми 5.0 g/kg и 10.0 g/kg в таблетна форма. Диаметърът на експерименталните растения не зависи съществено от приложената норма. Най-ранно появяване на цъфтеж се наблюдава при приложена норма 10.0 g/kg в таблетна форма (на 63 ден).

Очевидно е, че по-ниската агрохимическа ефективност на този тип подобрител се дължи основно на отсъствието на амониев

сулфат, който е основният носител на азот и сяра като хранителни елементи в йонна форма при преминаването в почвения разтвор.

Резултатите за двата сорта пипер показват, че най-високата агрохимическа ефективност се установява за подобрител С8. Този подобрител благоприятства по-ранното появяване на цъфтеж, като при неговото приложение също така се наблюдава най-силно изразен растеж във височината на стъблата и диаметъра на растенията.

5. Еколого-технико-икономически аспекти на оползотворяването на пепели и зелена луга

Анализът на съществуващите НДНТ за производството на сулфатна целулоза показва, че в съществуващите производства в комплекс „Свилоса“, могат да се приложат нови технически решения с цел подобряване на еколого-технико-икономическите показатели и минимизиране на генерираните отпадъци.

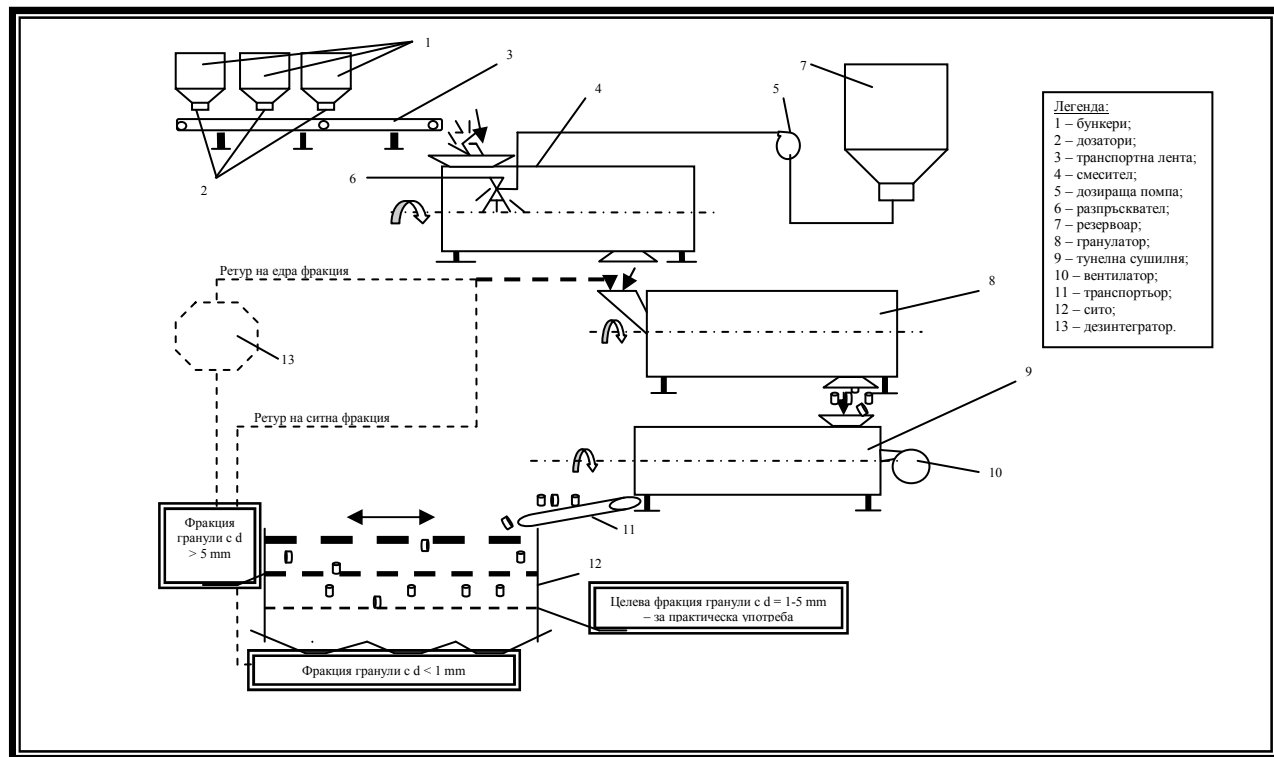
Извършената предварителна оценка на производствата в комплекс „Свилоса“ показва, че има възможности за оползотворяване на голяма част от генерираните отпадъци, в резултат на което може да се създаде възможност за преустановяване на депонирането на над 90 000 т/год отпадъци – този значителен материален поток се формира основно от генерираните пепели, зелената луга и сгуриите.

С разширяване на производството на целулоза в комплекса, количеството на оползотворените като енергиен ресурс дървесни отпадъци, чрез изгаряне се очаква да достигне около 45 000 т/год, което ще позволи да се развие обща мощност до 32 МВт и да се постигне намаляване на парниковите газове с още 13 000 т/год или общо 26 000 т/год въглероден диоксид. От фино-дисперсните дървесни отпадъчни частици вече е усвоено производството на 11 960 т/год екобрикети за отопление, а след удвояване мощността на производството това количество може да нарасне до 22 900 т/год. Това ще даде възможност да се увеличи и количеството пепели от биомаса, които могат да се насочат към производството на предложените в настоящата дисертация нови подобрители на почвите. Положителните резултати от съдовите изпитания са аргумент за по-нататъшното разработване и внедряване на

предложените подобрители на основата на пепелите от изгаряните дървесни отпадъци и зелената луга.

За проверка на възможността за таблетирание на изходните смеси, на производствената площадка на „Свилоса“ бе доставена и монтирана демонстрационна инсталация за смесване и гранулиране чрез таблетирание с възможности за работа в непрекъснат режим. Проведени бяха изпитания със смеси от дървесна пепел с различно количество твърда фаза отделена от зелената луга, а така също и със суспензия на зелена луга директно от производството. Въпреки използваните различни съотношения на компонентите не бе реализиран продължителен устойчив процес на гранулиране поради полепване и задържане на маса в работното пространство на таблетиращото устройство. Резултатите от тези изпитания показват, че е по-целесъобразно и ефективно за получаването на изходните смеси и гранулирането на предлаганите подобрители да се използват техниките на шнеково гранулиране. Възможно е и прилагането на пресово гранулиране, при което се постига по-ниско влагосъдържание и не се налага допълнително сушене. Примерна технологична схема за реализиране на такова производство на подобрители на почви е дадена на фиг. 14.

Генерираните количества дървесна пепел и зелена луга от инсталациите на комплекс „Свилоса“ годишно са, съответно около 8 000 и 13 000 тона. Нормата на подобрителите на почвите зависи от алкалното им действие и степента на подкисляване на почвите. При силно-киселите почви нормите са по-високи и тогава могат да се използват подобрители с по-силно алкално действие. При наличие на засоляване от съществено значение е наличието и на буфериращи компоненти в подобрителите. Предложените оптимални подобрители отговарят на различни изисквания. При средна норма 130 kg/dka за третиране на кисели почви с $pH=5$, количеството на получавания подобрител ще осигури третирането на около 85 000 dka подкислени почви. Както е известно в България над 30 % от обработваемите земи се нуждаят от третиране срещу подкисляване. Това определя необходимостта от провеждане на подобно третиране и нормализиране на почвената продуктивност.



Фиг. 14. Принципна схема на инсталация за получаване на гранулирани подобрители за почви.

Проведените агрохимически изпитания показват, че може да се очаква положителен икономически резултат от приложение на подобрителите в селското стопанство, както и увеличение в добива на зелена маса и селскостопанска продукция от подкислени площи с около 30 %. При предложената норма от 130 kg/dka третирането с подобрителя-неутрализатор ще възстанови продуктивността на киселите почви най-малко за пет години.

Ползата от прилагането на дървесната пепел в земеделието е отдавна известна на дребните частни производители и това предполага нейния по-добър прием за потребление и от по-едрите земеделски производители. Превръщането на посочените отпадъци в суровинен ресурс за производството на продукти с положителен ефект в селското стопанство следва да се оценява и в светлината на все по-големия дефицит на суровинни ресурси и възможността за постигане на по-висока устойчивост в този сектор на селскостопанското производство.

III. Обобщени изводи

На основа на получените резултати от проведените експериментални изследвания могат да се направят следните основни изводи:

1. Генерираните промишлени отпадъци в комплекс „Свилоза” пепели от термичния процес на изгаряне на дървесните остатъци и зелената луга, могат да се използват като суровинен ресурс за получаване на подобрители на почви, които са подкислени или засегнати от засоляване;

2. Изследванията върху състава и свойствата на пепелите и зелената луга показват, че и двата типа отпадъци имат ясно изразен алкален характер (pH съответно 12.6 и 11.5), което позволява при получаването на смеси за подобрители на почви като добавки да се използват и компоненти с кисел характер като амониев сулфат-нитрат или директно сярна киселина;

3. В резултат на проведените изследвания върху процеса на подготовка и гранулиране на подобрителите съдържащи амониев сулфат е доказано, че таблетки с висока статична якост

могат да се получат при смеси, съдържащи 45-50 % пепел от биомаса, 25-35 % зелена луга и останалото – амониев сулфат. Стойностите за якостта на натиск за смеси С5 и С8 са най-високи и могат да бъдат препоръчани за практиката.

4. При подобрителите на база пепел от биомаса, зелена луга и сярна киселина, за практическо приложение и провеждане на по нататъшни моделни изпитания, с цел организиране на промишлено производство на подобрители на почви може да се препоръча използване на смеси със състав близък до този на смес М5 (пепел от биомаса: зелена луга: сярна киселина = 3.7:2:1), със съдържание на пепел от биомаса – 50 %, зелена луга – 40 % и сярна киселина – 10 %.

5. На база проведените съдови опити с два сорта пипер бе потвърдена агрохимическата ефективност на получените типове подобрители на почвите и бе установена необходимата норма за внасяне при тяхното развитие и плодоносене при използване на прахообразна и таблетирани форма на подобрителите. Определени са оптималните съотношения между компонентите и са селектирани продукти и норми с най-ефективно действие. Най-ефективен за растежа и развитието на пипер от сорт „Сиврия СТ” е подобрител тип С8 при приложени норми на торене 5.0 и 7.5 g/kg за таблетната форма и 7.5-10.0 g/kg – за праховата форма. При пипер сорт „Софийска капия”, получените данни показват, че най-ефективен за растежа и развитието на експерименталните растения отново е подобрител тип С8 при приложени норми на торене 2.5 и 5.0 g/kg за праховата форма и 10.0 g/kg – за таблетната форма;

6. На основа на направените еколого-техико-икономически проучвания е предложена принципна технологична схема за производство на подобрители за почвите от генерираните отпадъци (пепел от биомаса и зелена луга) от комплекс „Свилоса”. Посочени са и конкретни количествени показатели във връзка с реализирането на такова производство.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Научни приноси:

♣ В резултат на проведените изследвания са получени нови данни за състава и свойствата на генерираните от производствата на комплекс „Свилоза” отпадъци. Тези данни позволяват да бъдат охарактеризирани пепелите от термичния процес на изгаряне на отпадъчната дървесина и зелената луга;

♣ Получени са експериментални данни за термичната стабилност и свойствата на получените нови продукти на база генерираните от целулозното производство отпадъци и е предложен химичен механизъм за тяхното разграждане при нагряване.

Научно-приложни приноси:

♣ Получени са прахообразни и гранулирани композитни смеси на основата на пепел от биомаса и зелена луга с добавки от амониев сулфат или сярна киселина. Физико-механичните данни и резултатите от извършените тестови изпитания и анализи потвърждават тяхната термична и механична стабилност, и спомагат за определяне на тяхната пригодност за употреба като подобрители за почви. Получени са доказателства и са предложени оптимални съотношения между изходните компоненти за получаване на подобрители с най-добри свойства;

♣ Получени са нови данни от съдови опити, въз основа на които са установени агрохимичната ефективност на произведените подобрители и оптималните норми за внасяне в почвите;

♣ На база на извършената еколого-техико-икономическа оценка са представени аргументи за практическата реализация на производството на подобрители на почвите от разглежданите отпадъци и е предложена конкретна технологична схема за реализация.

**Списък на публикациите във връзка с дисертационния
труд**

1. M. K. Mladenov, Y. G. Pelovski, Utilization of Wastes from Pulp and Paper Industry, J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 45(1), 2010, 33-38; *ISSN:1311-7629*;
2. Ek. Serafimova, M. Mladenov, I. Mihailova, Y. Pelovski, Study on the Characteristics of Waste Wood Ash, J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 46(1), 2011, 31-34; *ISSN:1311-7629*;
3. Metodi Mladenov, Yoncho Pelovski, Granulation Study of Composite Mixtures on the Basis of Ash from Burned Wooden Biomass, J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 46(2), 2011, 131-136; *ISSN:1311-7629*;
4. M. Mladenov, Ek. Serafimova, Y. Pelovski, Examinations on Granulation of Soil-improvers on the Basis of Biomass Ashes, J. of Environmental Protection and Ecology, 12(4A), 2011, 2198-2204; (**IF** = **0,178**) *ISSN:1311-5065*;
5. M. K. Mladenov, Ek. St. Serafimova, Y. G. Pelovski, Study on Thermal Stability of Composite Mixtures on the Base of Wood Ash, Bulg. Chem. Comm., 43(4), 2011, 510-515; (**IF** = **0,171**) *ISSN:0324-1130*;
6. M. Mladenov, Y. Pelovski, Use of Wastes for Sustainable Pulp Production at “Svilosa” JSC, J. of Environmental Protection and Ecology, 13(2), 2012, xxx-xxx – под печат; (**IF** = **0,178**) *ISSN:1311-5065*;
7. Metodi Mladenov, Yoncho Pelovski, Agrochemical Efficiency of Soil-conditioners on the Base of Wood Ash – Part 1. Agrochemical Pot-tests on Sweet Pepper (*Capsicum annum L.*) Variety „Sivria ST”, Bulg. J. Agric. Sci., 18(2), 2012, xxx-xxx – под печат; (**IF** = **0,153**) *ISSN:1310-0351*;
8. Metodi Mladenov, Yoncho Pelovski, Agrochemical Efficiency of Soil-conditioners on the Base of Wood Ash – Part 2. Agrochemical Pot-tests on Sweet Pepper (*Capsicum annum L.*) Variety „Sofiiska Kapia”, Bulg. J. Agric. Sci., 18(4), 2012, xxx-xxx – под печат; (**IF** = **0,153**) *ISSN:1310-0351*.

**Списък на участията в научни прояви, на които са докладвани
резултати свързани с дисертационния труд**

1. M. Mladenov, Ek. Serafimova, Y. Pelovski, *Investigations on granulation process of composites on the base of biomass ash*, VI-та научна постерна сесия „Науката за устойчиво развитие по време на икономическа криза”, ХТМУ-София, 21.05.2009;
2. M. Mladenov, Ek. Serafimova, Y. Pelovski, *Investigations for production of soil-conditioners using biomass derivate*, Proc. of „5th International Conference on BIOMASS FOR ENERGY, 22-23 September 2009, Kiev, Ukraine;
3. M. Mladenov, Ek. Serafimova, Y. Pelovski, *Differential thermal analysis of composites on the base of biomass ashes*, VII-ма научна постерна сесия „125 години от рождението на проф. д-р Асен Златаров”, ХТМУ-София, 19.05.2010;
4. Ek. Serafimova, M. Mladenov, Y. Pelovski, I. Michailova, *Characterization of biomass ashes for production of soil-improvers*, VII-ма научна постерна сесия „125 години от рождението на проф. д-р Асен Златаров”, ХТМУ-София, 19.05.2010;
5. Metodi Kirilov Mladenov, Yoncho Georgiev Pelovski, *Use of Wastes for Sustainable Pulp Production*, Proc. of scientific conference „GLOBAL AND REGIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION (GLOREP 2010)”, 26-28 November 2010, Timisoara, Rumania;
6. E. Serafimova, M. Mladenov, Y. Pelovski, *Possibilities for recovery of technogenic contaminated soils by using the new products from solid wastes*, 7-th National Conference on Chemistry International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26–29.05.2011, Sofia, Bulgaria;
7. M. K. Mladenov, Y. G. Pelovski, *Secondary use of some types of wastes like soil-improvers in cultivation of pepper*, 7-th National Conference on Chemistry International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26–29.05.2011, Sofia, Bulgaria.

**Списък на наградите във връзка с представяне на резултати по
темата на дисертационния труд**

1. Втора награда, за представяне на доклад: „Use of Wastes for Sustainable Pulp Production”, „GLOBAL AND REGIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION (GLOREP 2010)”, 26-28 November 2010, Timisoara, Rumania.