

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛАУКОНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

The article is devoted to investigation the possibility of glauconit using in the mineral fertilizers production. The influence of glauconit on the technological process and fertilizer properties has been determined.

Производство минеральных удобрений и солей относится к числу наиболее ресурсоемких отраслей химической промышленности. Так, при получении фосфорных и комплексных удобрений затраты на сырье и материалы достигают 75–80% от общей себестоимости продукции. Неслучайно значительная часть исследований, проводимых у нас в стране и за рубежом, направлена на повышение эффективности использования сырья путем внедрения ресурсосберегающих технологических процессов, расширения сырьевой базы за счет нетрадиционных видов сырья.

Одним из таких видов природного сырья, имеющегося на территории Республики Беларусь в значительных количествах и представляющего потенциальный интерес для использования в качестве сырьевого компонента минеральных удобрений, является глауконит.

Глауконит относится к группе минералов гидрослюд подкласса сложных силикатов. Минерал имеет брутто-формулу: $(K, Na, Ca)(Fe^{+3}, Mg, Fe^{+2}, Al)_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2H_2O$. Химический состав переменный. Помимо вышеуказанных элементов, глауконит содержит в своем составе более 20 микроэлементов, находящихся в легкоизвлекаемой форме сложных катионов, которые замещаются находящимися в окружающей среде элементами. Этим свойством, а также слоистой структурой, низкой степенью десорбции, длительным действием, высокой теплоемкостью и пластичностью определяется значительный интерес к глаукониту.

Возможность применения глауконита в качестве ценного минерального удобрения как прямого, так и косвенного действия известна в России еще с 30–40 годов прошлого века. Однако в те годы он не был востребован сельским хозяйством из-за начавшегося широкого применения более богатого калием, но содержащего вредный хлор хлористого калия. Сегодня во многих регионах России (Республика Адыгея, Саратовская обл., Кубань, Урал), в Украине, Узбекистане интерес к использованию глауконита в качестве экологически чистого высокоэффективного минерального удобрения вновь резко возрос. Неслучайно, состоявшаяся в 2003 году на Урале научно-практическая конференция имела

громкое название: «Глауконит – будущее сельского хозяйства».

Можно выделить следующие основные направления использования глауконита в сельском хозяйстве:

➤ *как натурального минерального сорбента для проведения рекультивационных, мелиоративных и противорадиационных мероприятий.* Так, в рамках Государственной программы радиационной реабилитации Уральского региона от последствий деятельности ПО «Маяк» установлено, что на участках многолетних трав, где глауконит использовался в качестве сорбента, переход стронция-90 в вегетативную часть был в 1.5 раза ниже, чем на контрольных делянках. На основании этих исследований на базе Каринского месторождения глауконита (Урал) создано государственное предприятие ЗАО «Глауконит». В настоящее время глауконит вносится в качестве сорбента радионуклидов. Глаукониты являются активными поглотителями фосфорорганических, фторорганических и серосодержащих пестицидов, резко уменьшая их содержание как в почве, так и в водной среде. Специалистами Егорьевского завода фосфорных удобрений (Подмосковье) уже с 1974 года проводились работы по рекультивации спланированных отвалов на месторождениях фосфоритов;

➤ *как кормовой добавки для выращивания молодняка птицы, среднего и крупного рогатого скота и питания взрослых животных, позволяющей нарастить полезную массу и защитить от болезней.* Более корректно в данном случае говорить не о непосредственном использовании глауконита для кормления животных, а о его применении для интенсификации процесса выращивания зеленой массы. Так, специалистами Донского зонального НИИ земледелия предложено применение глауконита с добавлением азотных и фосфорных удобрений в составе питательной среды для выращивания хлореллы, применяемой для питания животных. При добавке глауконита в питательный раствор биомасса водорослей хлореллы увеличивается в 7–20 раз. Новая питательная среда в 25–30 раз дешевле ранее применяемой, состоящей из 12 дефицитных и дорогостоящих хи-

мических реактивов. Глауконитовые пески, внесенные в пруды и водоемы, оказывают стимулирующее действие на развитие фитопланктона, улучшение гидрохимического и гидробиологического режима водоема, тем самым ускоряют темпы роста и увеличивают вес рыбной молоди. Имеются сведения о целесообразности применения глауконитовых песков и концентратов для интенсификации процессов биохимической очистки сточных вод животноводческих комплексов на полях фильтрации. Данное направление весьма перспективно для Беларуси в связи с высоким уровнем развития животноводческих комплексов;

➤ *как бесхлорного экологически чистого минерального удобрения пролонгированного комплексного действия.* Полезные свойства глауконита, предопределяющие его использование в качестве минерального удобрения следующие: содержание до 9,5% калия в бесхлорной форме, содержание в породе микроэлементов и тонкорассеянного фосфатного вещества, способность удерживать в почве влагу и улучшать структуру почвы. По данным многолетних агрохимических испытаний института ботаники АН Узбекистана, Кубанского сельхозинститута, Украинской сельхозакадемии внесение глауконитовых песков в почву из расчета 60 кг/га приводит к повышению урожая зерновых и бобовых на 10–40%, корнеплодов – на 30–35%, положительно влияет на урожай зеленой массы однолетних трав, кукурузы, до 40% увеличивает всхожесть, снижает заболеваемость растений. Предложена технология получения на основе обогащенного глауконита и органической добавки дешевого комплексного органо-минерального микроудобрения для овощеводства, садоводства, цветоводства. Удобрение резко повышает усвоение растениями и ризосферной микрофлорой входящих в состав глауконита макро- и микроэлементов, переводя их в хелатные формы за счет гуминовых кислот. В 1998 году Федеральной программой России запланировано внесение глауконита под картофель и зерновые культуры. Имеются данные о внедрении в производство минерального удобрения «Глауконит-50».

К сожалению, в Беларуси до настоящего времени, несмотря на значительные запасы данного сырья, широкие исследования возможности применения глауконитсодержащих пород в качестве компонентов минеральных удобрений не ведутся.

В связи с этим основными целями представленных в настоящей работе исследований явились:

- исследование растворимости питательных элементов, содержащихся в глауконитсодержащих породах;

- определение влияния компонентов глауконитсодержащего сырья на процесс ретроградации фосфора в составе комплексных удобрений;

- изучение возможности использования глауконитсодержащего сырья в качестве регулятора состава сложных и сложно-смешанных удобрений;

- исследование структурно-механических свойств глауконитсодержащего сырья с целью определения возможности их формирования методом гранулирования и окатывания.

Как показали ранее выполненные исследования химического состава глауконитовых концентратов различных месторождений, основным питательным компонентом, содержащимся в глауконитовом концентрате, является калий. Его содержание в концентратах различных месторождений колеблется от 5 до 7,6% (в пересчете на K_2O). Однако калий, содержащийся в глауконитах, достаточно прочно связан, не является подвижным, о чем свидетельствует незначительное содержание водорастворимых форм калия, не превышающее 1% (табл. 1). Тогда, как известно, с точки зрения эффективности использования для питания растений важно не общее содержание какого-либо элемента, а наличие его подвижных форм, способных мигрировать с почвенными растворами и через корневую систему использоваться для питания растений.

Поэтому была выполнена серия экспериментов по определению содержания других форм калия в глауконитовых породах, не являющихся водорастворимыми, но способных усваиваться растениями. Мы исходили из следующей гипотезы. Во всех известных видах калийных удобрений, используемых сельским хозяйством, калий содержится в виде водорастворимых солей: хлоридов, сульфатов, нитратов либо фосфатов калия. Поэтому в действующих государственных стандартах, регламентирующих методы определения содержания калия в удобрениях первоначально предусматривается перевод калия из твердых удобрений в раствор с помощью воды, т. е. фактически определение только водорастворимой формы калия. Тогда, как известно, почвенные растворы обладают определенной химической активностью. Поэтому в технологии минеральных удобрений и агрохимии введено специальное понятие – усвояемые формы питательных элементов, предполагающих присутствие питательных элементов в составе солей, которые не являются водорастворимыми, но

способны вступать в реакцию с почвенными растворами, переходить в жидкую фазу и использоваться для питания растений. К известным соединениям, входящим в состав минеральных удобрений, которые, не являясь водорастворимыми, в то же время усваиваются растениями, относится, в частности, дикальцийфосфат (CaHPO_4). Он выпускается в промышленных масштабах как самостоятельный продукт, а также входит в состав двойного суперфосфата.

Методика определения содержания усвояемых форм калия в глауконитовом концентрате была аналогичной стандартной методике определения калия в минеральных удобрениях. Принципиальное отличие заключалось в том, что на первой стадии для перевода калия из твердого исследуемого образца в жидкую фазу использовалась не вода, а водные растворы солей и кислот, которые по своей химической активности аналогичны почвенным растворам. Состав этих растворов регламентируется стандартными методиками, используемыми для определения усвояемых форм фосфора в минеральных удобрениях. В частности, для экстракции усвояемых форм калия использовали:

- раствор лимоннокислого аммония с $\text{pH} = 7$;
- 1 н. раствор соляной кислоты;
- 2%-ный раствор лимонной кислоты;
- раствор трилона Б.

Основные результаты по определению различных форм калия в глауконитовом концентрате представлены в табл. 1.

Таблица 1
Содержание различных форм калия по степени усвояемости растениями в глауконитовом концентрате

Форма	Содержание, мас. дол. % в пересчете на K_2O
1. Общее содержание калия	8,46
2. Водорастворимые формы	1,20
3. Усвояемые формы:	
3.1. растворимые в 1н. растворе соляной кислоты	6,30
3.2. растворимые в растворе трилона Б	2,60
3.3. цитраторастворимые	8,31
3.4. лимоннорастворимые	8,40

Полученные результаты показывают, что хотя основное количество калия в составе глауконита находится в составе водонерастворимых соединений, однако связи не являются прочными и в присутствии почвенных

растворов, обладающих определенной химической активностью наблюдается их разрушение и переход калия в жидкую фазу. Имеющиеся различия в содержании усвояемых форм калия, определяемых различными методами, являются закономерными по следующим причинам.

Наиболее близкими по своей химической активности к почвенным растворам являются растворы трилона Б и 2%-ной лимонной кислоты. 1 н. раствор соляной кислоты по химической активности близок к желудочному соку животных, поэтому используется для определения содержания усвояемых форм питательных элементов в продуктах, используемых для подкормки животных и в составе пищевых продуктов (главным образом кормовые фосфаты и полифосфаты). Низкое содержание усвояемой формы калия, определяемой с помощью трилона Б связано с тем, что при его применении происходит резкое изменение цвета пламени пламенного фотометра и, как результат, – высокая погрешность. Следовательно, наиболее корректным методом, определения усвояемых форм калия в глауконитах является метод с использованием 2%-ного раствора лимонной кислоты.

Таким образом, можно сделать вывод, что содержащийся в глауконите калий находится в усвояемых формах и при внесении глауконита в почву будет использоваться для питания растений. Причем незначительное количество водорастворимых форм калия позволяет отнести глауконит к удобрениям пролонгированного действия, рекомендуемым к применению на кислых почвах.

Невысокое по сравнению с другими видами простых калийных удобрений содержание основного питательного элемента – калия в глауконитовом концентрате позволяет считать наиболее рациональным способом его применения – использование в составе комплексных удобрений. Известно, что многие получаемые в промышленных условиях комплексные удобрения являются не сбалансированными по отдельным питательным элементам и требуют корректировки состава. Регулирование состава удобрений путем введения минеральных добавок осуществляется и в случае превышения требований ГОСТ по содержанию питательных веществ. Однако в этом случае возможно проявление эффекта антагонизма отдельных ингредиентов удобрений. В частности, наличие в составе глауконита от 15 до 25% полуторных оксидов (алюминия и железа) предопределяет возможность протекания процессов ретроградации фосфора, приводящих к снижению водорастворимых форм фосфора в удобрениях.

С целью установления возможности протекания вторичных химических взаимодействий была проведена серия опытов по исследованию изменения содержания отдельных форм фосфора (усвояемой и водорастворимой) в составе комплексных удобрений при введении в их состав глауконита. Были исследованы образцы комплексных смешанных удобрений на основе простого суперфосфата и глауконита, на основе аммофоса и глауконита. Полученные образцы удобрений выдерживались в течение 60 дней. В процессе выдерживания периодически отбирались пробы и анализировалось содержание отдельных форм фосфора по стандартным методикам (ГОСТ 20851.2-75). Анализ результатов исследований позволяет сделать вывод, что содержащиеся в составе глауконита полуторные оксиды фактически не оказывают негативного влияния на содержание усвояемых форм фосфора в комплексных удобрениях. Содержание водорастворимых форм фосфора снижается, однако это снижение не значительно и не превышает 1,9–2,4% за 60 суток (рис. 1, 2).

Это свидетельствует о том, что полуторные оксиды в составе глауконита достаточно прочно связаны в структуре минерала.

Таким образом, введение глауконита в состав комплексных удобрений не оказывает негативного влияния на их качество.

Были выполнены расчеты возможных рецептов комплексных бесхлорных удобрений при введении в их состав глауконитового концентрата. Вычисления проводились на основании расчета материальных балансов с применением пакета прикладных программ «Маткад».

Результаты расчетов и возможные рецепты представлены ниже

РЕЦЕПТУРА КОМПЛЕКСНЫХ НРК УДОБРЕНИЙ

1. Марка 10 : 20 : 20

Сульфат аммония	– 500 кг
$\text{KН}_2\text{PО}_4$	– 220 кг
K_2HPO_4	– 220 кг
Глауконитовый концентрат	– 60 кг

Расходные коэффициенты на 1 т

Сульфат аммония	– 500 кг
ЭФК (50 % P_2O_5)	– 400 кг
Поташ	– 300 кг
Глауконитовый концентрат	– 60 кг

2. Марка 10 : 10 : 20

Сульфат аммония	– 500 кг
$\text{KН}_2\text{PО}_4$	– 110 кг
K_2HPO_4	– 110 кг
K_2SO_4	– 185 кг
Глауконитовый концентрат	– 95 кг

Расходные коэффициенты на 1 т

Сульфат аммония	– 500 кг
ЭФК (50 % P_2O_5)	– 200 кг
Поташ	– 300 кг
K_2SO_4	– 105 кг
Глауконитовый концентрат	– 95 кг

3. Марка 16:16:16

$\text{KН}_2\text{PО}_4$	– 175 кг
K_2HPO_4	– 175 кг
Карбамид	– 350 кг
Глауконитовый концентрат	– 300 кг

Расходные коэффициенты на 1 т

Карбамид	– 350 кг
ЭФК (52 % P_2O_5)	– 309 кг
Поташ	– 226 кг
Глауконитовый концентрат	– 300 кг

Из представленных выше данных видно, что глауконит может использоваться для получения уравновешенных бесхлорных комплексных удобрений известных марок, пользующихся устойчивым спросом на мировом рынке. Причем введение в состав комплексных удобрений глауконита, являющегося природным сорбентом, позволяет прогнозировать улучшение структуры, физических и физико-химических свойств почв при внесении данных комплексных удобрений.

Известно, что весь объем минеральных удобрений, производимых в настоящее время выпускается в гранулированном либо крупнокристаллическом виде, поэтому нами была изучена возможность осуществления процесса гранулирования глауконитсодержащих комплексных удобрений.

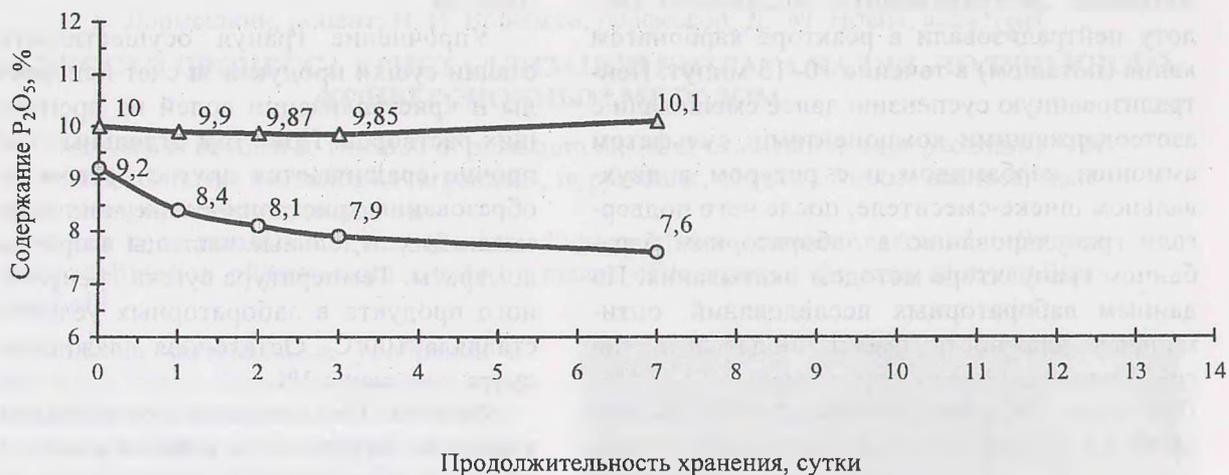


Рис. 1. Изменение отдельных форм фосфора в составе комплексных смешанных удобрений с использованием глауконита (на базе суперфосфата):

○ 1 – изменение содержания P_2O_5 водораств.; ▲ 2 – изменение содержания P_2O_5 усв.

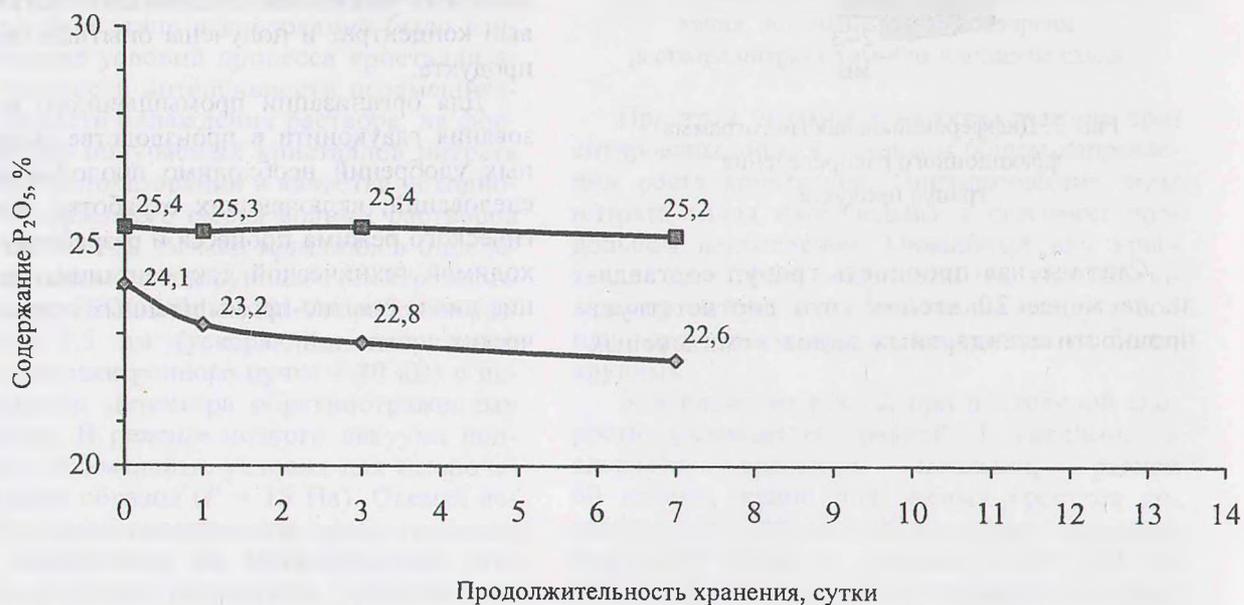


Рис. 2. Изменение различных форм фосфора в составе комплексных смешанных удобрений с использованием глауконита (на базе аммофоса):

◇ 1 – изменение содержания P_2O_5 водораств.; ■ 2 – изменение содержания P_2O_5 усв.

Исследование проводили по следующей методике. Экстракционную фосфорную кислоту нейтрализовали в реакторе карбонатом калия (поташом) в течение 10–15 минут. Нейтрализованную суспензию далее смешивали с азотсодержащими компонентами: сульфатом аммония, карбамидом и с ретуром в двухвальном шнеке-смесителе, после чего подвергали гранулированию в лабораторном барабанном грануляторе методом окатывания. По данным лабораторных исследований, оптимальная влажность смеси, подаваемой на грануляцию, должна составлять 7,5–8,5%. При этом выход целевой фракции с размером частиц 1–4 мм максимален. Оптимальное ретурное число, установленное экспериментально, составляло 2. Дифференциальная гистограмма распределения гранул удобрений для марки 16:16:16 по фракциям представлена на рис. 3.

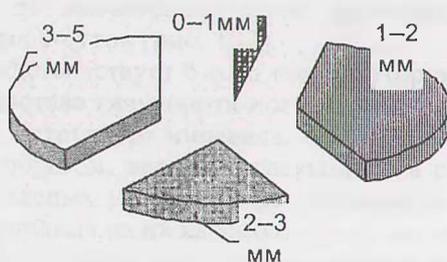


Рис. 3. Дифференциальная гистограмма фракционного распределения гранул продукта

Статическая прочность гранул составляла не менее 20 кгс/см^2 , что соответствует прочности стандартных видов комплексных

удобрений, выпускаемых на предприятиях отрасли.

Упрочнение гранул осуществляется на стадии сушки продукта за счет испарения воды и кристаллизации солей из пропитывающих растворов. При этом отдельные частицы прочно срачиваются друг с другом за счет образования кристаллических мостиков, связывающих отдельные частицы в прочные агломераты. Температура сушки гранулированного продукта в лабораторных условиях составляла 100°C . Остаточная влажность продукта – не выше 1%.

Выводы. На основании исследований подтверждена возможность использования глауконитового концентрата в качестве компонента минеральных удобрений. Установлено, что содержащийся в нем калий присутствует в усвояемой растениями форме. Введение глауконита в состав комплексных удобрений не оказывает негативного влияния и не приводит к снижению содержания усвояемых форм фосфора. Можно прогнозировать особенно эффективное использование глауконита в составе удобрений на кислых почвах.

Предложены рецептуры бесхлорных комплексных удобрений, содержащих глауконитовый концентрат и получены опытные образцы продукта.

Для организации промышленного использования глауконита в производстве минеральных удобрений необходимо продолжение исследований, включающих отработку технологического режима процесса и разработку необходимой технической документации, проведение цикла опытно-промышленных и агрохимических испытаний.