

## ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ И ОЦЕНКА ИХ АГРОХИМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

*Ключевые слова:* карбонатное сырье, доломит, термическое разложение, каустический доломит, доломитовая известь, удобрение, нейтрализующая способность, почва, агрохимическая эффективность.

*Представлены результаты опытов по оценке нейтрализующей способности доломита  $[MgCa(CO_3)_2]$  и продуктов его обжига. Разработана технология известковых удобрений на основе местных доломитов, заключающаяся в их измельчении и последующем обжиге (преимущественно с получением каустического доломита). В вегетационных опытах с некоторыми зерновыми (пшеница) и техническими культурами (амарант) прибавка зерна и зеленой массы при использовании предложенных удобрений достигает, соответственно, 20% и 50%.*

*Keywords:* carbonate raw materials, dolomite, thermal decomposition, caustic dolomite, dolomite lime, fertilizer, neutralizing capacity, soil, agro-chemical efficiency.

*The results of experiments to assess the neutralizing capacity of dolomite  $[MgCa(CO_3)_2]$  and the products of its firing. The technology of lime fertilizers on the basis of local dolomite, consisting in their grinding and subsequent firing (primarily to produce caustic dolomite). In pot trials with some grains (wheat) and industrial crops (amaranth) increase grain green weight using the proposed fertilizer reaches respectively 20% and 50%.*

### Введение

Многолетнее использование аммиачной селитры (АС) в качестве основного азотного удобрения привело к закислению практически половины площадей пашни страны. В Республике Татарстан наблюдается аналогичная картина – по данным [1] площадь кислых почв составляет 44% (1,43 млн га), а в некоторых районах их доля достигает 70-75 %.

Известно, что для нейтрализации 1 тонны аммиачной селитры необходимо более 700 кг известняковой муки. Однако вследствие низкой растворимости  $CaCO_3$  максимальная эффективность ее действия отмечается лишь после третьего года внесения в почву.

В качестве нейтрализаторов используют также другие нерудные минералы (мел, доломит и т.п.), а также отходы различных перерабатывающих отраслей (энергетической, пищевой и т.д.). Так, например, природный порошкообразный мел, в отличие от известняков, практически не требует какой-либо дополнительной переработки и является наиболее дешевым нейтрализатором. [2]. Однако мел, хотя и обладает достаточно высокой нейтрализующей способностью (благодаря малым размерам частиц), в первый год ротации севооборота он также не обеспечивает быстрого уменьшения кислотности почвы, что не позволяет на этой ступени получать высокие прибавки урожая.

Наиболее эффективным нейтрализатором в первый год внесения является мелкокристаллический карбонат кальция химического синтеза – ККС, представляющий собой попутный продукт производств некоторых минеральных удобрений (ОАО «Дорогобуж», «Акрон» и т.д.). Однако при этом уже на второй и последующие годы севооборота необходимо проводить дополнительное известкование.

С учетом вышесказанного различные исследователи предлагают использовать смесь ККС с известняковой мукой или мелом [3, 4]. Указывается, что при использовании смеси «ККС+известняковая

мука», уже начиная со второго года происходит достоверное снижение урожайности сельскохозяйственных культур, а смесь «ККС+мел» позволяет получать высокие урожаи в течение трех лет (прибавка урожая пшеницы в полевых опытах – до 40 %).

Для нейтрализации кислых почв используют также жженую известь – CaO [5]. Благодаря резкому и сильному снижению кислотности почвы при этом значительно повышается урожай первой культуры. Основным ее недостатком является не столько высокая стоимость, а неравномерность процесса мелиорации (переход pH почвы в щелочной диапазон с последующим быстрым снижением). Такие перепады кислотности почвы не позволяют получить от известкового удобрения максимально возможные прибавки урожая.

Высокоэффективным мелиорантом является дефека́т, представляющий собой фильтрационный осадок сахарного производства [6]. При этом смесь дефека́та с жженой известью и ККС позволяет получить еще более высокую прибавку урожая сахарной свеклы – до 60% [7]. Кроме того, сочетание трех известковых компонентов обеспечивает поддержание оптимальной кислотности почвы ( $pH_{KCl} \sim 7,0$ ).

Известняковую муку используют также в смеси с органическими удобрениями и золой [8, 9]. При этом указывается, что эффективность известково-золевого удобрения выше эффективности доломитовой муки на 25-30%.

В последние годы идут интенсивные работы по разработке технологии азотно-известковых удобрений – известково-аммиачной селитры (ИАС) [10, 11]. Основным достоинством данного удобрения является его взрывобезопасность, а также наличие в его составе  $CaCO_3$ , способного нейтрализовать закисляющий эффект  $NH_4NO_3$ .

Однако содержание азота при этом уменьшается пропорционально количеству вводимого  $CaCO_3$ . В доломитово-аммиачной селитре, например, выпускаемой НАК «Азот», г. Новомосковск

(около 40000 т/год), содержание  $N_{\text{Общ}} \sim 27\%$ , при этом  $pH \sim 6$  (10% раствор) [12]. Кроме того, гранулы ИАС получают недостаточно прочными, а в результате взаимодействия компонентов между собой возможно образование  $Ca(NO_3)_2$ , даже незначительное содержание которого приводит к увеличению гигроскопичности и, следовательно, слеживаемости удобрения.

Однако в настоящее время доля ИАС в общем объеме производства азотных удобрений весьма незначительна. Большинство сельскохозяйственных производителей используют чистую аммиачную селитру, необходимо лишь при этом одновременно проводить нейтрализацию ее закисляющего эффекта.

Оптимальные дозы нейтрализаторов в зависимости от их химического состава и нейтрализующей способности, а также кислотности почвы, могут быть определены только экспериментальным путем.

С учетом вышесказанного, целью данной работы является определение нейтрализующей способности различных видов известковых удобрений, а также оценка их агрохимической эффективности на некоторых зерновых и технических культурах.

### Экспериментальная часть

В качестве нейтрализаторов кислотности почв преимущественно используются местные известняки и доломиты, месторождения которых имеются практически во всех регионах.

В данной работе использовали, в основном, доломиты различных месторождений Татарстана (Матюшинский, Пелевский, Киндерский и др.). Для сравнения также были проведены опыты с известняком (Касимовское месторождение Рязанская обл.) и магнезитом (Саткинское месторождение).

Были приготовлены 2 вида известковых удобрений:

- сырая карбонатная мука (известняковая, доломитовая), получаемая дроблением и классификацией соответствующих пород;
- измельченные продукты обжига.

При этом обжиг карбонатов осуществляли по схеме, аналогичной получению магнезиальных вяжущих и подробно описанной в работах [13,14]. Породу дробили, классифицировали до определенных размеров, далее обжигали при различных температурах (доломит и магнезит при 750-800<sup>0</sup>С, известняк – 950<sup>0</sup>С) в течение определенного времени (20-30 мин при  $l = 1-2$  см; 1-2 час –  $l = 3-4$  см).

Кислотность почвы, а также содержание в ней основных элементов питания определяли стандартными методами [15]. Норму исходных карбонатов и продуктов их обжига для нейтрализации рассчитывали по величине гидролитической кислотности почвы ( $m_{\text{удоб}} = 1,5 \cdot H_T$ , т/га)

### Обсуждение результатов

Республика Татарстан располагает достаточно большими запасами карбонатного сырья, используемого для нейтрализации кислых почв. Химический состав карбонатов ( $CaCO_3 + MgCO_3$ ) раз-

личных месторождений существенно отличается друг от друга, а содержание примесей достигает 10-20 %.

Дерново-подзолистая почва, выбранная для проведения опытов, является характерной для Татарстана и оценивается как слабокислая –  $pH_{KCl} = 4,8$  (гидролитическая кислотность –  $H_T = 3$  мг-экв/100 г, сумма поглощенных оснований – 6,5 мг-экв/100 г почвы).

Опыты по нейтрализации кислотности данной почвы были проведены в 3 вариантах (рис. 1), предусматривающих недостаток нейтрализатора от нормы и его избыток: 1 – 33% (0,5  $H_T$ ); 2 – 100 % (норма - 1,5  $H_T$ ); 3 – 133% (2  $H_T$ ).

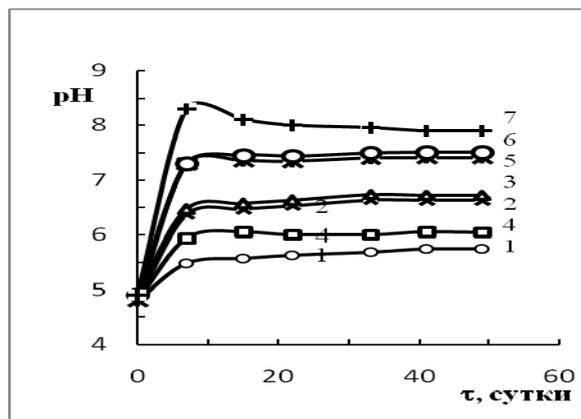


Рис. 1 – Нейтрализующая способность различных норм доломита (кр. 1-3) и продуктов его обжига: 1 – Д(0,5 $H_T$ ); 2 – Д(1,5  $H_T$ ); 3 – Д(2  $H_T$ ); 4 – КД(0,5  $H_T$ ); 5 – КД(1,5  $H_T$ ); 6 – КД(2 $H_T$ ); 7 – ДИ (1,5 $H_T$ )

Как видно из данных опытов, внесение в почву даже небольшого количества доломита и каустического доломита (рис.1, кр. 1 и 4) приводит к значительному увеличению pH (5,7 и 6, соответственно). Однако при этом величина гидролитической кислотности ( $H_T$ ) остается еще достаточно высокой: в случае доломита уменьшается от 3 до 1,23; при КД – до 1,06 мг-экв/ 100 г.

Во второй серии опытов, при внесении расчетного количества нейтрализаторов (100 % от нормы или 1,5 $H_T$ ), pH достигает 6,6 и 7,4 (кр. 2 и 5), а величина  $H_T$  уменьшается до 0,8 и 0,3 мг-экв/ 100 г, соответственно.

С увеличением дозы нейтрализатора (133 % от нормы или 2 $H_T$ ), показатели pH и  $H_T$  практически не меняются (кр. 3 и 6).

Применение в качестве нейтрализатора доломитовой извести, как и ожидалось, приводит к скачкообразному увеличению pH до 8,6 в первые же сутки. Однако далее эта величина постепенно уменьшается и к концу опыта практически составляет столько же, что и при использовании каустического доломита, хотя гидролитическая кислотность несколько ниже ( $H_T = 0,23$  мг-экв/100 г).

Результаты вегетационных опытов по оценке агрохимической эффективности известковых удобрений представлены в табл. 1 и 2. При этом в контрольном опыте в почву вносили лишь азотное

удобрение (АС+карбамид), т.к. обеспеченность ее фосфором и калием была достаточной (подвижный фосфор  $P_2O_5 = 130$  мг/кг, обменный  $K_2O = 70$  мг/кг почвы).

**Таблица 1 – Влияние известковых удобрений на урожай пшеницы (сорт Экада-66) на дерново-подзолистой почве (масса почвы 10 кг)**

Вариант (удобрение)	$m_{удоб.}$ г	Масса, г/сосуд		
		зерно (%)	солома (%)	сумма (%)
1. АС+карбамид (Фон)	2,2+1,7	<b>22,6</b> (±%)	<b>22,8</b> (±0%)	<b>45,3</b> (±0%)
2. Фон+известняк	2,2+1,7 +4,4	23 (+2%)	24,3 (+7%)	47,3 (+4%)
3. Фон+известь	2,2+1,7 +3,3	23,7 (+5%)	24,3 (+7%)	48 (+6%)
4. Фон+магнезит	2,2+1,7 +3,5	21,5 (-5%)	24,5 (+7%)	46 (+1%)
5. Фон+магнезия жженая	2,2+1,7 +2,7	21,3 (-5%)	24,1 (+6%)	45,4 (+1%)
6. Фон+доломит	2,2+1,7 +3,8	23,3 (+3%)	25,6 (+12%)	48,9 (+8%)
7. Фон+доломит каустический	2,2+1,7 +3,3	22,6 (+0%)	23,9 (+5%)	46,5 (+3%)
8. Фон+доломитовая известь	2,2+1,7 +3,2	26 (+15%)	25,3 (+11%)	51,3 (+13%)

Как видно из табл. 1, в первый год внесения известняк и магнезит, как и следовало ожидать, практически не влияют на урожай пшеницы (из-за малой растворимости  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ). Значительная прибавка массы урожая в опытах с доломитовой известью связано, вероятно, не только с высокой скоростью нейтрализации почвы (что согласуется с данными рис.1, кр.7), но и доступностью магния.

Иная картина наблюдается при выращивании амаранта на зеленую массу (табл. 2).

**Таблица 2 – Влияние известковых удобрений на выход зеленой массы амаранта на дерново-подзолистой почве (масса почвы 10 кг)**

Вариант (удобрение)	$m_{удоб.}$ г	Масса, г/сосуд	
		$m_{сыр}$ (%)	$m_{сух}$ (%)
1. АС+Карбамид (Фон)	2,2+1,7	<b>111(±%)</b>	<b>27,8(±0%)</b>
2. Фон+известняк	2,2+1,7+4,4	104 (-6%)	26,5 (-5%)
3. Фон+известь	2,2+1,7+3,3	121 (+9%)	31 (+11%)
4. Фон+магнезит	2,2+1,7+3,5	113 (+2%)	28,8 (+4%)
5. Фон+магнезия жженая	2,2+1,7+2,7	147 (+33%)	37,9 (+36%)
6. Фон+доломит	2,2+1,7+3,8	158 (+43%)	41,8 (+50%)
7. Фон+доломит каустический	2,2+1,7+3,3	164 (+47%)	42 (+51%)
8. Фон+доломитовая известь	2,2+1,7+3,2	147 (+32%)	36,7 (+32%)

Продолжительность вегетационного периода амаранта при этом была больше (~ в 2 раза), следовательно, можно было ожидать значительно большего положительного эффекта даже при внесе-

нии малорастворимого известняка и магнезита. Однако, как видно по результатам опытов в вариантах №2 и №4, указанные удобрения практически не влияют на развитие амаранта, вероятно, по той же причине их незначительной нейтрализующей способности. Все остальные удобрения, особенно доломит и продукты его обжига, приводят к существенному увеличению выхода зеленой массы – на 32-51%.

Таким образом, полученные нами результаты по агрохимической эффективности разрабатываемых удобрений согласуются с литературными данными. Однако, учитывая, что эффект нейтрализации медленно растворимого исходного известняка и магнезита проявляется в течение нескольких лет, результаты первого года испытаний следует рассматривать лишь как предварительные.

С учетом полученных результатов могут быть предложены 2 варианта технологии известковых удобрений:

- 1 – технология доломитовой (известняковой) муки;
- 2 – технология каустического доломита.

При этом первый вариант технологии, заключающийся в измельчении и последующей классификации карбонатов, является наиболее простым и дешевым, универсально подходит для переработки любого вида пород. В настоящее время данная технология осуществляется практически на всех карьерах по добыче карбонатов для нейтрализации кислых почв.

Второй вариант требует значительных финансовых затрат, связанных с необходимостью обжига доломита при достаточно высоких температурах (700-800<sup>0</sup>С). Организация такого производства на базе малых месторождений экономически нецелесообразна. Однако может быть параллельно осуществлена на предприятиях по получению магнезиальных вяжущих, используемых для производства различных строительных изделий на основе цемента Сореля. Наиболее значимым среди них является стекломagneзитовый лист (СМЛ) – огнестойкий облицовочный материал, который составляет серьезную конкуренцию традиционному гипскартону.

В настоящее время практически единственным магнезиальным вяжущим для производства магнезиальных изделий является каустический магнезит (жженая магнезия). Однако он весьма дефицитный и может быть заменен на более дешевый вяжущий материал – каустический доломит [13].

Основная проблема при этом заключается в необходимости использования чистого доломита с небольшим количеством примесей. Складирование и хранение в отвалах некондиционного по химическому составу доломита (не пригодного для производства магнезиального вяжущего), вызывает серьезные экологические проблемы (загрязнение воздуха пылью, вымывание осадками в водоемы и т.д.).

В настоящее время данная проблема на некоторых предприятиях частично решается путем переработки высокопрочного доломита на наполнители различного назначения (производство кровельных материалов, щебень для дорожного основания и

т.д.). Однако значительная часть доломита с низкой прочностью не используется и отправляется в отвал.

С учетом сказанного возможен вариант организации на одной технологической линии двух параллельных производств:

– магнезиального вяжущего на основе высококачественного сырья;

– известкового удобрения для нейтрализации кислых почв с использованием некондиционного сырья.

Принципиальная схема предлагаемой технологии получения известковых удобрений представлена на рис. 2. Основные отличия от технологии магнезиальных вяжущих при этом следующие:

– использование некондиционного сырья (непригодного для получения магнезиальных вяжущих);

– отсутствие жестких требований к зерновому составу сырья и условиям его обжига;

– отсутствие операции герметичной упаковки продуктов обжига.

В случае получения вяжущих герметичная упаковка необходима для сохранения ее активности. При получении каустического доломита для нейтрализации почв контролировать его активность нет необходимости (достаточно определять лишь примерную степень обжига).

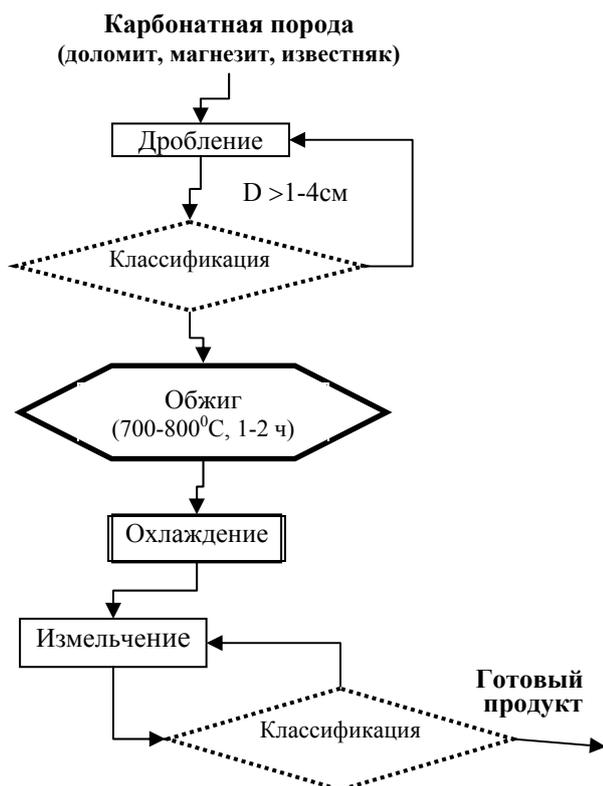


Рис. 2 – Схема получения известковых удобрений

По предлагаемой технологии карбонатную породу следует дробить, классифицировать, затем обжигать при определенной температуре (доломит, магнезит – 750-800°C, доломитизированный известняк, известняк – 900-950°C) и времени (ориентировочно, куски 0-1 см – 20-30 мин, 3-4 см – 1-2 час). При необходимости продукты обжига после охлаж-

дения могут быть дополнительно измельчены до определенных размеров.

Совместное производство каустического доломита в качестве магнезиальных вяжущего и нейтрализатора кислых почв будет способствовать уменьшению расходов и, следовательно, их себестоимости.

Несмотря на то, что себестоимость продуктов обжига карбонатов, по сравнению с измельченным материалом, будет всегда оставаться более высокой, при этом следует ориентироваться прежде всего на конечные результаты. В первую очередь – на скорость нейтрализации кислых почв и величину прибавки урожая. Кроме того, необходимо учитывать и другие важные факторы, как, например, качество урожая, скорость восстановления механических и физико-химических свойств почвы, расходы на приобретение и внесение нейтрализаторов.

## Выводы

Таким образом, на основе выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

– при нейтрализации доломитом величина кислотности почвы достигает лишь значений  $pH \sim 6,3-6,5$ ;

– наиболее эффективным нейтрализатором является каустический доломит, обеспечивающий даже при недостаточной дозе (0,5-1Нг вместо расчетной 1,5Нг) практически полную нейтрализацию кислых почв ( $pH \sim 6,5-7$ );

– доломитовая известь приводит к скачкообразному увеличению  $pH$  почвы с переходом в щелочную область (до  $\sim 8,4$ ), однако потом постепенно возвращается в нейтральную ( $pH \sim 7,8$ );

– в вегетационных опытах с пшеницей значительная прибавка урожая наблюдается лишь при использовании доломитовой извести;

– в вегетационных опытах с амарантом, вегетационный период развития которого значительно больше, выход зеленой массы при внесении обожженного магнезита, а также доломита и продуктов его обжига, увеличивается на 30-50%;

– предложена технология получения нейтрализаторов кислых почв на основе некондиционного сырья, (непригодного для получения магнезиального вяжущего), которая может быть организована параллельно на действующих технологических линиях производства вяжущих.

## Литература

1. Н.Ф. Губайдуллин, Р.М. Миннуллин, Г.С. Вафин. *Нива Татарстана*, 2-3, 14-17 (2013).
2. ТУ-21-10-73-90. Мел природный комовый, дробленый и молотый. 1990.
3. Патент РФ 2.078.067 (1997)
4. Патент РФ 2.165.400 (2001)
5. ГОСТ 9179-77. Жженая известь
6. ТУ 9112-005-00008064-95. Дефекат
7. Патент РФ 2.224.731 (2003)
8. Патент РФ 2.236.393 (2004)
9. Патент РФ 2.238.923 (2004)
10. Патент РФ 2.223.934 (2004)
11. Патент РФ 2.209.194 (2002)

12. ТУ 2189-064-05761643-2003. Известково-аммиачная селитра. Новомосковск, 2003.
13. Р.Х.Хузиахметов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 7, 101-107 (2013).

14. Н.С.Шелихов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 7, 77-80 (2013).
15. Б.А.Ягодин. *Практикум по агрохимии*. Агропромиздат, Москва, 1987. 512 с.

---

© **Р. Х. Хузиахметов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, mingazova\_gg@mail.ru.