

Е. М. Кулагина, Р. И. Юсупова, В. П. Барабанов

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ТАТАРСКО-ШАТРАШАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МЕЛИОРАНТА НА ЕГО ОСНОВЕ

*Ключевые слова:* цеолиты, мелиоранты, адсорбция, минерально-цеолитовые удобрения, урожайность.

Авторы анализируют структуру и свойства различных фракций термически активированного цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения цеолитсодержащих пород, их способность к адсорбции и использование их в качестве мелиорантов (минерально-цеолитовых удобрений). Цеолиты широко применяются при производстве строительных материалов, в качестве пищевых добавок, катализаторов в химической промышленности, для очистки сточных вод, для адсорбции и осушки газов. В работе изучены адсорбционные свойства образцов цеолитов: удельная адсорбционная поверхность, суммарный объем пор и распределение пор по размерам. Для описания микропористой структуры цеолитов использовали изотермы адсорбции-десорбции азота. Анализ полученных экспериментальных данных различных образцов позволил выбрать фракцию цеолита с размерами пор 1,25-2,5 мкм. Разработана методика получения цеолитового мелиоранта и использования его в сельском хозяйстве. Изучено влияние разработанного мелиоранта на урожайность зерновой культуры, а именно озимой пшеницы Мироновская 808 в лабораторных условиях. Исследование показало, что внесение в почву мелиоранта способствует увеличению урожайности пшеницы. Подобраны оптимальные дозы внесения мелиоранта. Оптимальная концентрация азотно-цеолитового мелиоранта для увеличения урожайности составляет 100-800 кг/га. Полученные данные могут быть использованы для проведения полупромышленных и промышленных испытаний по внесению предложенного азотно-цеолитового мелиоранта на других сельскохозяйственных культурах, в том числе и на корнеплодах.

Е. М. Kulagina, R. I. Yusupova, W. P. Barabanov

## PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ACTIVATED ZEOLITE FROM THE TATAR-SHATRASHAN DEPOSIT AND ITS BASED AMELIORANT

*Keywords:* zeolites, ameliorants, adsorption, mineral-zeolite fertilizers, crop yields.

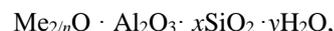
The authors analyze the structure and properties of various fractions of thermally activated zeolite of the Tatarsko-Shatrashansky deposit of zeolite-containing rocks, their adsorption ability and their use as ameliorants (mineral-zeolite fertilizers). Zeolites are widely used in the production of construction materials, as food additives, catalysts in the chemical industry, for wastewater treatment, for adsorption and drying of gases. The adsorption properties of zeolite samples were studied in this work: specific adsorption surface, total pore volume and pore size distribution. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were used to describe the microporous structure of zeolites. Analysis of the experimental data obtained from different samples allowed us to select the zeolite fraction with pore sizes of 1.25-2.5 μm. The technique of zeolite ameliorant production and its use in agriculture was developed. The influence of the developed ameliorant on the yield of grain crop, namely winter wheat Mironovskaya 808 in laboratory conditions was studied. The study showed that ameliorant application to the soil contributes to the increase in wheat yield. The optimal doses of ameliorant application were selected. The optimal concentration of nitrogen-zeolite ameliorant for increasing the yield is 100-800 kg/ha. The obtained data can be used for semi-industrial and industrial tests on application of the proposed nitrogen-zeolite ameliorant on other agricultural crops, including root crops.

### Введение

Одним из видов полезных ископаемых являются цеолиты. Цеолиты встречаются на всех континентах. Есть большие месторождения цеолитов в России, Турции, Мексике, США, Японии. В России находится 120 месторождений и проявлений цеолитсодержащих пород. Использование природных цеолитов в промышленных масштабах началось только в 60-е годы 20 века с открытием крупных месторождений в США.

Все цеолиты проявляют себя как адсорбенты, ионообменники, влагопоглотители [1, 2, 3]. Эти свойства определяются кристаллическими особенностями их строения. В цеолитах до 50% их объема составляют полости, пустоты и каналы. Кристаллическая структура представляет из себя тетраэдры оксидов кремния и алюминия, объединенные общими вершинами в трехмерные каркасы с одинаковыми размерами полостей. В этих полостях находятся катионы щелочных и щелочноземельных металлов и может находиться вода.

Общую формулу цеолитов чаще всего представляют в виде:



где Me – катион щелочного металла, а n – его валентность. В качестве катионов обычно в состав цеолитов входят Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, реже Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

Широкое применение в последние годы получило использование термически обработанных цеолитов [4]. В результате такой обработки цеолиты способны адсорбировать внутрь своих структур разные молекулы веществ, не превышающие по размерам диаметр пор цеолитов. Цеолиты, обладающие подвижными ионами, обмениваются с катионами, находящимися в воде, т.е. являются ионообменниками. Термически обработанные цеолиты проявляют молекулярно-ситовые свойства к избирательному поглощению определенных ионов или молекул [5, 6]. Для них характерна физическая адсорбция и при изменении внешних условий

может происходить десорбция, в результате чего происходит регенерация структуры цеолитов и они могут работать в циклическом режиме.

Использование цеолитов возможно и в сельском хозяйстве [7–10]. Структура пахотных земель и плодородие почв с каждым годом ухудшается. Для решения этих проблем создаются специализированные удобрения (мелиоранты). В их состав должны обязательно входить вещества, улучшающие физические, биологические и механические свойства. Такие удобрения позволяют за короткий срок повысить качество и плодородие почвы. Улучшаются показатели влаги, состав гумуса, что позволяет обеспечить растениям полноценное питание, рост и развитие. Одним из компонентов входящих в состав мелиорантов может выступать цеолит. Внесение цеолитов в почву улучшают ее структуру и проницаемость. Совместно с минеральными или органическими удобрениями, входящими в состав мелиорантов, они способны накапливать, а затем медленно отдавать растениям важные элементы питания, такие как N, K, P в форме обменных катионов, т.е. выполняют роль пролонгаторов [11, 12]. Цеолиты в почве способны связывать тяжелые металлы, препятствуя их поступлению в растения.

Подвижные формы удобрений адсорбируются цеолитами, и сохраняются длительное время от вымывания в прикорневой зоне растения. Цеолиты как ионообменники способны снижать кислотность почв, увеличивать водоудерживающую способность.

Целью работы являлось изучение адсорбционно-структурных характеристик активированного цеолита различных фракций Татарско-Шатрашанского месторождения, выбор оптимальной фракции цеолита и получения на его основе мелиоранта с последующим исследованием его влияния на урожайность культуры пшеницы в лабораторных условиях.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе представлены результаты изучения состава и свойств активированного, подвергнутого термической обработке цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения цеолитсодержащих пород.

В качестве объекта исследования использовали различные фракции цеолита. По стандартным методикам [13] изучены адсорбционно-структурные характеристики термически подготовленных цеолитов. Для изученных 5 образцов с размерами гранул: 1 фракция (0-1,25 мм), 2 фракция (1,25-2,5 мм), 3 фракция (2,5-5,0 мм), 4 фракция (5,0-10 мм), 5 фракция (5,0-20 мм) пористость цеолитов лежит в пределах 37,25-55,72 %, плотность – 2,03-2,37 г/см<sup>3</sup>, эффективный диаметр пор для всех образцов составляет 0,4 нм.

Экспериментальные данные показали, что термическая подготовка цеолитов с разными размерами гранул не оказала существенных изменений в адсорбционно-структурных характеристиках, все фракции обладают практически одинаковыми показателями по пористости, плотности и диаметру пор.

Для исследования равновесной статической активности брали среднюю фракцию цеолита с размерами пор 1,25-2,5 мм (образец 2). Определяли

статистическую активность изопиестическим методом [14], где адсорбатом являлись пары воды в смеси с атмосферным воздухом. Результаты показали, что: статическая влагоемкость при P/Ps:0,11 составляет 2,5 %; статическая влагоемкость при P/Ps:0,47 – 4,5 %; статическая влагоемкость при P/Ps:0,98 – 20,4 %; динамическая влагоемкость до проскока (точка росы – 40 °С) – 3,8 %; точка росы – при 44 °С

По методике, разработанной в [15], определены физико-механические свойства активированного цеолита образца 2, таблица 1.

**Таблица 1 – Физико-механические свойства активированного цеолита (образец 2)**

**Table 1 – Physicomechanical properties of activated zeolite (sample 2)**

Виброизнос %	0,96
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	0,77
Объемная масса, г/см <sup>3</sup>	1,10
Твердость по Моосу	3,5-4,5
Механическая прочность на раздавливание при 20 °С, кг/см <sup>2</sup>	46

Адсорбционные свойства образцов цеолита (удельная адсорбционная поверхность, суммарный объем пор и распределение пор по размерам) определяли на приборе «Gemini 2380» (США). Исследуемые образцы подвергали стандартной тренировке в вакууме при 130 °С в течение 24 часов. Расчет величины адсорбционной поверхности проводили по уравнению БЭТ [16]. Для определения удельной адсорбционной поверхности и микропористости проводили регистрацию равновесной изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота (77 К). Удельную поверхность рассчитывали по полученной изотерме. Поскольку адсорбция азота является полимолекулярной, для расчета удельной поверхности применяется метод [17]. Результаты представлены в таблице 2.

Проведенные физико-химические исследования свойств активированных цеолитов Татарско-Шатрашанского месторождения позволили выбрать оптимальную фракцию цеолита (образец 2) для создания нового вида мелиоранта.

**Таблица 2 – Удельная площадь поверхности образцов цеолита разного фракционного состава**

**Table 2 – Specific surface area of zeolite samples of different fractional composition**

Образец	Удельная площадь поверхности по адсорбции азота, м <sup>2</sup> /г	Условия подготовки образцов
1	77	Т=300 °С, время обработки 3 часа
2	78	
3	63	
4	75	
5	61	

Разработанный мелиорант содержит в качестве источника азота аммиачную селитру (50-60 мас. %), цеолитсодержащую добавку (цеолит – 40-50 мас. %), в состав которой дополнительно введены микроэлементы при следующем соотношении (мас. %): бор – 0,001-0,5; медь – 0,001-1,0; марганец – 0,001-3,0. Цеолит вводился в расплав или раствор аммиачной селитры.

Проведены исследования влияния азотно-цеолитового мелиоранта на основе цеолита на урожайность сельскохозяйственной культуры озимой пшеницы Мироновская 808. Был заложен лабораторный опыт по следующей схеме: 1. контроль (исходная пахотная земля); 2. навоз 11,5 т/га севооборотной пашни (фон 1); 3. НРК (минеральное удобрение с содержанием азота, фосфора и калия эквивалентное 11,5 т/га навоза (фон 2); 4. мелиорант 100 кг/га; 5. мелиорант 80 кг/га, 6. мелиорант 70 кг/га. Проводилась трехкратная повторность опытов, опытные делянки были размещены методом рандомизированных повторений. Данные проведенных лабораторных испытаний представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Влияние цеолитсодержащего мелиоранта на урожайность озимой пшеницы Мироновская 808**

**Table 3 – The influence of zeolite-containing ameliorant on the yield of winter wheat Mironovskaya 808**

Номер опыта	Урожайность, т/га	Отклонение от контроля	
		т/га	%
1	3,1	-	-
2	3,91	0,81	26,1
3	4,12	1,02	33,0
4	4,51	1,41	45,5
5	4,49	1,39	44,8
6	4,32	1,22	39,3

Исследованиями установлено, что замена навоза и минеральных удобрений на мелиорант приводит к увеличению урожайности озимой пшеницы. Проведены исследования по влиянию на урожайность количества вносимого мелиоранта. Показано, что при использовании мелиоранта из расчета 80-100 кг/га урожайность практически не изменяется и составляет в среднем 4,5 т/га. Уменьшение введения количества мелиоранта до 70 кг/га оказывает снижение урожайности.

### Выводы

1. Изучены физико-химические свойства, адсорбционно-структурные характеристики различных фракций термически активированного цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения. Рассчитана удельная площадь поверхности образцов цеолита разного фракционного состава.

2. Экспериментальные данные позволили оценить и выбрать фракцию цеолита с размерами пор 1,25-2,5 мм в качестве основы для дальнейшего получения азотно-цеолитового мелиоранта.

3. В лабораторных условиях проведены исследования урожайности озимой пшеницы Мироновская 808. Показано, что при использовании азотно-цеолитового мелиоранта наблюдается увеличение урожайности

пшеницы. Оптимальная концентрация составляет 80-100 кг/га.

### Литература

1. Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин, *Цеолиты новый тип минерального сырья*, Недра, Москва, 1987. 176 с.
2. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технолог. ун – та*, **26**, 2, 31-34 (2023).
3. Н.А. Агаджанян, *Природные минералы на службе человека*. Новосибирск, НГУ, 2002. 30 с.
4. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, Ф.Ф. Багаутдинов, Ю.Г. Галяметдинов, В сб. *Эколого-экономические и технологические аспекты устойчивого развития Республики Беларусь и Российской Федерации*. Сборник статей III Международной научно-технической конференции: в 3 т. Минск, 2021. С. 102-105.
5. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, В сб. *Химическая технология и техника*. Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Минск, 2023. С. 391-393.
6. Г.А. Мухаметдинова, М.Б. Суяндуклова, *Аграрная Россия*, 3, 2-4 (2009).
7. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, Ф.Ф. Багаутдинов, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технолог. ун – та*, **25**, 1, 8-14 (2022).
8. Н. П. Богомазов, И. И. Щелганов, *Агрехимия*, 12, 41-49 (1996).
9. A.Kh. Kulikova, E.A. Yashin, N.G. Zakharov, A.V. Kozlov, A.L. Toigildin, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **9**, 1, 144-148 (2018).
10. M.C.H. Chanchal, R.T. Kapoor, D. Ganjewala, *Sci. Agricult.*, **13**, 2, 59-73, (2016).
11. Пат. России. 2724698C1 (2020).
12. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, Ф.Ф. Багаутдинов, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технолог. ун – та*, **23**, 11, 9-12 (2020).
13. ТУ 38-102123-78.
14. td.chem.msu.ru>uploads/files/courses/labseminar/...
15. ТУ 38.10281-88.
16. E.P. Barrett, L.G. Joiner, P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
17. Е.М. Кулагина, Е.Ю. Громова, Р.И. Юсупова, Ф.Ф. Багаутдинов, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технолог. ун – та*, **22**, 7, 56-60 (2019).

### References

1. N. F. Chelishchev, B. G. Berenshteyn, V. F. Volodin, *Zeolites: A New Type of Mineral Raw Materials*, Nedra, Moscow, 1987, 176 p.
2. E. M. Kulagina, E. Yu. Gromova, R. I. Yusupova, Yu. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, 26, 2, 31-34 (2023).
3. N. A. Agadzhanian, *Natural Minerals in the Service of Man*. Novosibirsk, NSU, 2002, 30 p.
4. E. M. Kulagina, E. Yu. Gromova, R. I. Yusupova, F. F. Bagautdinov, Yu. G. Galyametdinov, In: *Ecological, Economic, and Technological Aspects of Sustainable Development of the Republic of Belarus and the Russian Federation*. Collection of articles of the III International Scientific and Technical Conference: in 3 volumes. Minsk, 2021. pp. 102-105.
5. E.M. Kulagina, E.Yu. Gromova, R.I. Yusupova, In collection. *Chemical technology and engineering*. Proceedings of the 87th scientific and technical conference of teaching staff, researchers and graduate students (with international participation). Minsk, 2023. pp. 391-393.

6. G.A. Mukhametdinova, M.B. Suyundukova, Agrarian Russia, 3, 2-4 (2009).
7. E.M. Kulagina, E.Yu. Gromova, R.I. Yusupova, F.F. Bagautdinov, Yu.G. Galyametdinov, Herald of Technological University, 25, 1, 8-14 (2022).
8. N. P. Bogomazov, I. I. Shchelganov, Agrochemistry, 12, 41-49 (1996).
9. A.Kh. Kulikova, E.A. Yashin, N. G. Zakharov, A.V. Kozlov, A.L. Toigildin, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 9, 1, 144-148 (2018).
10. M.C.H. Chanchal, R.T. Kapoor, D. Ganjewala, Sci. Agricult., 13, 2, 59-73, (2016).
11. Pat. Russia. 2724698C1 (2020).
12. E.M. Kulagina, E.Yu. Gromova, R.I. Yusupova, F.F. Bagautdinov, Yu.G. Galyametdinov, Herald of Technological University, 23, 11, 9-12 (2020).
13. TU 38-102123-78.
14. td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/labseminar/...
15. TU 38.10281-88.
16. E.P. Barrett, L.G. Joiner, P.H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
17. E.M. Kulagina, E.Yu. Gromova, R.I. Yusupova, F.F. Bagautdinov, Yu.G. Galyametdinov, Herald of Technological University, 22, 7, 56-60 (2019).

---

© **Е. М. Кулагина** – к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kyllen@mail.ru; **Р. И. Юсупова** – к.х.н., зав. лаб., доцент кафедры ФКХ, КНИТУ; **В. П. Барабанов** – д.х.н., профессор кафедры ФКХ, КНИТУ.

© **E. M. Kulagina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kyllen@mail.ru; **R. I. Yusupova** – PhD (Chemical Sci.), Head of the Lab., Associate Professor of the PCC department, KNRTU; **W. P. Barabanov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the PCC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.02.25

Дата принятия рукописи в печать – 29.01.26