



УДК 631.85(479.25)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНОГО КОМБИНИРОВАННОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ БИОГЕННЫХ ДИАТОМИТОВЫХ ПОРОД АРМЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ

С.К. Ерицян к.с.-х.н., Л.С. Ерицян к.с.-х.н.*Научный центр почвоведения, мелиорации и агрохимии и им. Г. Петросяна НАУА***К.Г. Григорян к.х.н., А.А. Хачатрян к.т.н.***Институт общей и неорганической химии НАН РА*s_yeritsyan@yahoo.com, lusineyeritsyan1969@gmail.com, kar_grig05@yahoo.com, khachatryanann@rambler.ru

СВЕДЕНИЯ

Ключевые слова:

биогенные диатомитовые породы, биогенное комбинированное удобрение (БКУ), технология получения, агрохимические свойства, рост, урожайность

АННОТАЦИЯ

Сырьё для получения фосфорных удобрений (апатиты) ограничено.

Наши исследования установили, что фосфорные удобрения можно получить также из фосфорсодержащих биогенных диатомитовых пород, которые широко распространены в Армении.

Была разработана технология получения комплексного фосфорного удобрения, которое содержит фосфор, железо и аморфный диоксид кремния.

Опыты с кукурузой и яровым ячменём выяснили, что предложенное удобрение по своей эффективности превосходит суперфосфаты, однако пока существует необходимость улучшения технологии получения удобрения.

Введение

Быстро растущее население мира требует более качественной сельскохозяйственной продукции и более высокой ее производительности. Более высокие урожаи продовольственных культур достигаются за счет улучшения продуктивности почвы путем применения удобрений. Это необходимое условие для устойчивого растениеводства (Chemical Engineering Journal, 2011; Ghosh, P.K., Ramesh, P. et al., 2004; Ghosh, P.K., Ajay et al., 2004).

Поэтому растет спрос, в частности, на фосфорные удобрения, так как фосфор играет жизненно важную

роль во многих физиологических и биохимических процессах, и ни один элемент не может заменить его в этом, однако в почвах наблюдается его недостаток (Day, A.D., Ludeke, K.L., 1993; Sultenfuss, J.H., Doyle, W.J., 1999; Syers, J.K. et al, 2008; S. Yeritsyan, 2017).

Известные технологии получения фосфорных удобрений из традиционного сырья (апатиты, фосфориты) требуют больших капиталовложений, технология сложная и приводит к серьезным экологическим проблемам. Утилизация отходов этих производств - серьезная научно-техническая задача.

В связи с этим все более актуальным становится

проблема разработки недорогих безотходных технологий, получения удобрений с использованием нетрадиционного минерального сырья, позволяющая удовлетворить потребности местного рынка по более доступным ценам. Такие работы в настоящее время ведутся в США (Anderson, D.L., 1991), Китае (Hai Rong., et al., 2009), РФ (Matychenkov, V.V., 2008), Германии (Day, A.D., Ludeke, K.L., 1993), Италии (Syers, J.K., Johnston, A.E., Curtin, D., 2008) и др.

Добавим, что решение этих вопросов даст возможность странам со слаборазвитой экономикой иметь свое производство удобрений и тем самым решать экологические и экономические проблемы.

Материалы и методы

Суть нашего исследования заключается в том, что разрабатывается новый тип фосфор-железо-кремниевое удобрения на основе биогенных диатомитовых пород, которые распространены как в Армении, так и в других странах, а также оценивается эффективность этой разработки.

Для этой цели порода обрабатывается фосфорной кислотой в количестве, необходимом для разложения апатита, что подтверждается результатами рентгенографии (рис. 1).

Микроскопическим, минералогическим и рентгенографическим анализами определен состав породы.

Эффективность полученного удобрения изучалась в вегетационных опытах по схемам, указанным в таблицах 2, 3, 4. Емкость сосудов для кукурузы составляла 10 кг, для ярового ячменя - 6.5 кг воздушно-сухой почвы, повторность 3-кратная.

Содержание общего фосфора определялось фотоколориметрически (КФК-2) по методу Мерфи и Райли с применением аскорбиновой кислоты. Содержание общего железа определялось фотоколориметрически (КФК-2) с применением ортофенантролина (Б.А. Ягодин, 1987).

Результаты и анализ

Изучение диатомитоносных бассейнов Армении (в частности Воротан-Горисского и Сисианского) показало наличие в них повышенного содержания фосфора и железа. Химический состав этих пород варьируется в широких пределах (табл. 1).

По данным микроскопического, минералогического и рентгенографического анализов, в этих породах содержатся аморфный SiO_2 , апатит, кварц, сидерит, гетит, гидрогетит, монтмориллонит и т.д. (Т.А. Авакян, Б.А. Талиашвили, 2007).

Как видно, наряду с фосфором в этих породах содержатся аморфный SiO_2 , являющийся основным компонентом диатомита, марганец, кальций, магний, сера и другие элементы, которые могут способствовать повышению урожайности.

Однако основным преимуществом данных пород, с точки зрения их потенциального применения в качестве сырья для получения удобрений, является высокое содержание биогенно-активного аморфного кремнезема ~15-20 %. В диатомитах Сисианского бассейна основная масса кремнезема биогенная: кремнистая составляющая почти полностью представлена панцирями диатомей (Т.А. Авакян и др., 2011).

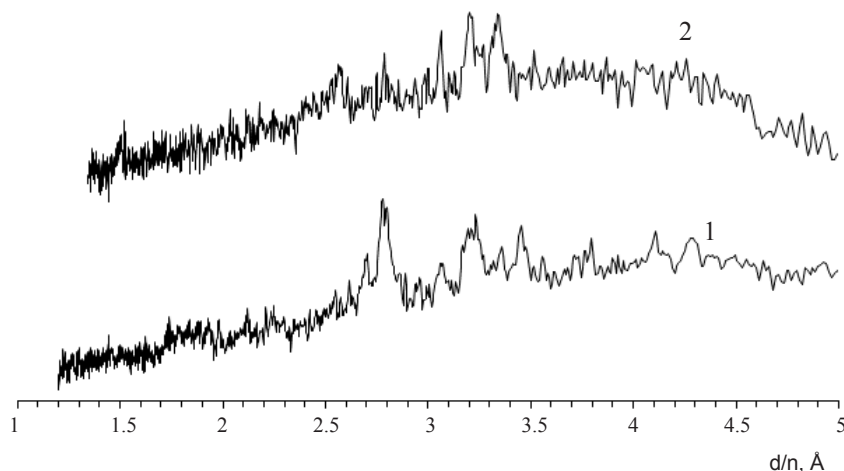


Рис. 1. Рентгенограммы породы до (1) и после реакции с фосфорной кислотой (2).

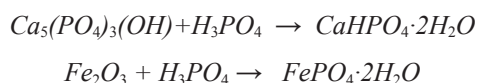
Таблица 1. Химический состав пород Сисианского диатомитоносного бассейна*

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	CO ₂	TiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	nnn
15.80-37.0	21.7-43.0	0.28-0.94	5.2-8.85	6.9-11.27	1.35-1.7	0.03-15.12	1.3-3.78	0.5-7.4	0.20-0.55	0.10-4.68	0.40-1.5	0.30-1.1	1.80-2.5	0.1-9.12

*Таблица составлена авторами.

Установлено, что когда порода обрабатывается фосфорной кислотой в количестве, необходимом для разложения апатита породы, то образуются железо-фосфорные соединения, что подтверждается результатами рентгенографии (рис. 1).

На рентгенограмме породы (кр. 1) явно определяются линии апатита с d/n -3.44; 2.8; 2.77; 2.7; 2.62; 1.94; 1.93Å, которые исчезают на рентгенограмме продукта (кр. 2). Здесь появляются новые линии фосфата железа - стренгит, с d/n -4.34; 4.01; 3.11; 3.00; 2.95; 2.54 Å. Можно предположить, что в результате взаимодействия породы и фосфорной кислоты происходят следующие преобразования:



Очевидно, что такая обработка породы приводит к обогащению ее фосфором, что должно положительно сказаться на агрохимических свойствах получаемого продукта. Целью такого процесса является получение комплексного фосфор-железо-кремниевое удобрения продолжительного действия.

Очевидно, что если в минеральном сырье присутствует железо (как в нашем случае), то в процессе его обработки фосфорной кислотой должны образовываться соответствующие фосфаты железа. Известны эффективные железо-фосфорные удобрения (Lindsay, W.L., De Ment, J.D., 1961) в том числе медленного и длительного действия (Chandra, P.K. et al., 2009).

С другой стороны, в результате такой обработки минерального сырья образуется также фосфат трехвалентного железа, который нерастворим и, следовательно, недоступен для растений (Lindsay, W.L., De Ment, J.D., 1961). Однако этот вопрос не столь однозначен, так как на биодоступность фосфатов железа влияют многие факторы, в частности, реакция почвы и наличие других элементов как в почве, так и в самом удобрении. В частности, известна способность геля кремниевой кислоты переводить труднорастворимые фосфаты в доступные для растений формы, возможно,

в результате реакции обмена силикат-иона на фосфат-ион. Установлено, что различные кремниевые соединения (аморфный диоксид кремния, кремнегель, силикаты кальция, калия, натрия, ил) могут повышать доступность фосфора растениям и увеличивать содержание подвижных фосфатов в почвах (Lindsay, W.L., DeMent, J.D., 1961; И.А. Тойгильдина, 2008; И.В. Матыченков, 2014; Vaneeckhaute, C., et al., 2016). Кроме того высокая дисперсность соединений железа, накопленных на поверхности панцирей диатомей, способствует повышению их растворимости.

Результаты лабораторных анализов и вегетационных опытов показали, что фосфор и железо в полученном нами удобрении биодоступны, а само удобрение очень эффективно. Тогда как при простом смешивании минеральных веществ двойного суперфосфата (ДСФ), сульфата железа и аморфного диоксида кремния не обеспечивается такой заметный эффект, который наблюдается в случае, когда диоксид кремния непосредственно составляет часть породы и проходит химическую обработку в процессе получения удобрения (таб. 2).

Кроме того обработанная диатомитовая порода заметно отличается от простой смеси по содержанию цитраторастворимой формы фосфора и железа. Количество такого фосфора и железа в нашем удобрении составляет 40 и 23.4 % соответственно (табл. 3).

Остальная часть фосфора и железа находятся в виде труднорастворимых соединений.

Нами изучалась также эффективность полученных удобрений после удаления из них цитраторастворимых форм фосфора и железа путем обработки навески двухпроцентным раствором лимонной кислоты (цитратный раствор). Однако результаты вегетационных опытов показывают, что даже в этом случае растения продолжают усваивать фосфор и железо из биогенного удобрения, на что указывают динамика роста растений и содержание фосфора в их биомассе.

Таблица 2. Влияние обработки диатомитовой породы на рост кукурузы и яровой ячменя (вегетационный опыт)*

Образцы удобрений	Кукуруза				Яровой ячмень			
	Высота растения, см	Сырой вес одного растения, г	Количество листьев одного растения	Содержание P_2O_5 в сухой биомассе, %	Высота растения, см	Сухой вес одного растения, г	Количество листьев одного растения	Содержание P_2O_5 в сухой биомассе, %
Контроль (без удобрения)	53	181	5,3	0,35	39	2,29	5,1	0,44
Исходная порода	58	194	5,8	0,38	40	2,66	5,4	0,49
Порода после обработки фосфорной кислотой	66	229	5,9	0,49	46	4,31	6,5	0,61
Смесь ДСФ, сульфата железа и диоксида кремния	63	214	5,8	0,42	43	3,38	5,1	0,54

Таблица 3. Содержание общего и подвижного количества фосфора и железа в удобрениях*

Образцы	Содержание общего количества оксидов фосфора и железа в удобрении, %		Содержание цитраторастворимой форм P_2O_5 и Fe_2O_3 после поочередной обработки одной и той же навески образца, %					
	P_2O_5	Fe_2O_3	Первая обработка		Вторая обработка		Третья обработка	
			P_2O_5	Fe_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3
Порода после обработки фосфорной кислотой (биогенное удобрение)	17,04	6,92	5,08	1,31	0,98	0,21	0,76	0,10
Смесь ДСФ, сульфата железа и аморфного диоксида кремния	17,14	6,74	10,64	5,14	0,33	0,02	0,02	0,01

Таблица 4. Влияние обработанного биогенного удобрения на рост и содержание P_2O_5 в сухой биомассе кукурузы после удаления цитраторастворимой формы фосфора*

Образцы	Кукуруза			
	Высота растения, см	Сырой вес одного растения, г	Количество листьев одного растения	Содержание P_2O_5 в сухой биомассе, %
Контроль (без удобрения)	33	112	4,1	0,35
Биогенное удобрение после удаления цитраторастворимой формы фосфора	44	148	6,9	0,51
Смесь ДСФ, сульфата железа и аморфного диоксида кремния	35	118	4,5	0,42

*Таблица составлена авторами.

То есть труднорастворимые соединения фосфора и железа также становятся биодоступными (таб. 4).

Усвояемость труднорастворимых соединений фосфора и железа растениями, по нашим предварительным оценкам, объясняется именно высоким содержанием биогенно-активного аморфного кремнезема в минеральном сырье, а также высокой дисперсностью соединений железа, находящихся на поверхности клеток аморфного диоксида кремния.

Выяснение причин такой высокой эффективности разработанного нами удобрения является одним из важнейших объектов наших дальнейших исследований, что позволит лучше понять процессы и механизмы, регулирующие биодоступность фосфора и железа в почве, и оптимизировать технологию получения удобрения.

Заключение

1. Разработана технология получения нового фосфорного комбинированного удобрения из биогенных диатомитовых пород, которые широко распространены как в РА, так и в других странах.

Однако пока полностью не установлены процессы и механизмы, регулирующие биодоступность фосфора и железа в почве, а также необходима дальнейшая оптимизация технологии получения удобрения.

2. В условиях вегетационных опытов с кукурузой и яровым ячменем установлена более высокая эффективность предлагаемого удобрения по сравнению с простой смесью двойного суперфосфата, сульфата железа и аморфного диоксида кремния.

Литература

1. Авакян Т.А. и др. Новое минеральное сырье Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна и перспективы его использования // Известия НАН РА, Науки о Земле. - 2011. - 64, N 2. - С. 43-53.
2. Авакян Т.А., Талиашвили Б.А. О фосфорсодержащих железорудных скоплениях в диатомитовой толще Сисианского диатомитоносного бассейна // Известия НАН РА, Науки о Земле. - 2007. - 60, N 3. - С. 35-38.
3. Матыченков И.В. Взаимное влияние кремниевых, фосфорных и азотных удобрений в системе почва-растение: диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. - М.: МГУ, 2014.
4. Тойгильдина И.А. Эффективность высококремнистых пород и минеральных удобрений при возделывании сахарной свеклы в условиях Среднего

Поволжья: диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. - Саранск: Министерство сельского хозяйства РФ, 2008.

5. Ягодин Б.А. Практикум по агрохимии. - М.: Агропромиздат, 1987. - С. 514.
6. Anderson, D.L. (1991). Soil and Leaf Nutrient Interactions Following Application of Calcium Silicate Slag to Sugar Cane // Fertilizer Research. - vol. 30, - pp. 9-18.
7. Chandra, P.K., Ghosh, K., Varadachari, C. (2009). A New Slow-Releasing Iron Fertilizer. Chemical Engineering Journal, - vol. 155, - N 1-2, - pp. 451-456.
8. Day, A.D., Ludeke, K.L. (1993). Phosphorus as a Plant Nutrient. In: Plant Nutrients in Desert Environments. Adaptations of Desert Organisms. // Springer, Berlin, Heidelberg, - pp. 45-48.
9. Ghosh, P.K., Ramesh, P., Bandyopadhyay, K.K. (2004). Comparative Effectiveness of Cattle Manure, Poultry Manure, Phosphocompost and Fertilizer-NPK on Three Cropping Systems in Vertisols of Semi-Arid Tropics, I. Crop Yields and System Performance, Bioresource Technol., - vol. 95, - pp. 77-83.
10. Ghosh, P.K., Ajay, K., Bandyopadhyay, K.K., Madhab, M., Mandal, K.G., Misra, A.K., Kuntal, H. (2004). Comparative Effectiveness of Cattle Manure, Poultry Manure, Phosphocompost and Fertilizer-NPK on Three Cropping Systems in Vertisols of Semi-Arid Tropics. II. Dry Matter Yield, Nodulation, Chlorophyll Content and Enzyme Activity, Bioresource Technol., - vol.95, - pp. 85-93.
11. Hai, Rong, Bokhtair, S.M., Lin, X., Yang, Rui, L., Li Tao, Y. (2009). Effect of Silicon Fertilization on Yield and Photosynthetic Attributes in Sugarcane (*Saccharum officinarum* L. hybrid) // Guangxi Agricultural Sciences, - V. 40(12), - pp. 1564-1569.
12. Lindsay, W.L., De Ment, J.D. (1961). Effectiveness of Some Iron Phosphates as Sources of Phosphorus for Plants, Plant and Soil, - vol.14, - No. 2, - pp. 118-126.
13. Matychenkov, V.V. (2008). The Role of Mobile Silicon Compounds in Plants and the Soil-Plant System / Abstract. Diss. Doctor. Biol. Sc. N. Pushchino, - 34 p.
14. Sultenfuss, J.H., Doyle, W.J. (1999). Phosphorus for Agriculture, Better Crops, - vol. 83, No. 1.
15. Syers, J.K., Johnston, A.E., Curtin, D. (2008). Efficiency of Soil and Fertilizer Phosphorus Use. Reconciling Changing Concepts of Soil Phosphorus Behavior with Agronomic Information", FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 18, Rome.
16. Vaneeckhaute, C., Janda, J., Vanrolleghem, P.A., Tack, F.M.G., Meers, E. (2016). Phosphorus Use Efficiency of Bio-Based Fertilizers: Bioavailability and Fractionation", Pedosphere, - vol. 26, issue 3, - pp. 310-325.

17. Xie, L.H., Liu, M.Z., Ni, B.L., Zhang, X., Wang, Y.F. (2011). Slow-Release Nitrogen and Boron Fertilizers from a Functional Superabsorbent Formulation Based on Wheat Straw and Attapulgit, *Chemical Engineering Journal*, - vol. 167, - pp. 342-348.
18. Yeritsyan, S.K., Manukyan, R.R., Yeritsyan, L.S., Neilan, A. (2017). Agro-Chemical Characteristics of Potassium-Rich Processed Dacite Tuff and its Application as Potash Fertilizer, *Proceedings of the 6th International Conference on "Modern Problems of Plants Soilless (Hydroponics) and Tissue in Vitro Cultures"*, Dedicated to the 70th Anniversary of the Institute, September 21-23, Yerevan, - pp. 113-119.

Հայաստանի կենսածին երկատոմ ապարներից ֆոսֆորական համալիր պարարտանյութի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը և դրա արդյունավետության ուսումնասիրում

Ս.Կ. Երիցյան, Լ.Ս. Երիցյան

ՀԱՀՀ Հ. Պետրոսյանի անվ. հողագիտության, ագրոքիմիայի և մելիորացիայի գիտական կենտրոն

Կ.Գ. Գրիգորյան, Ա.Ա. Խաչատրյան

ՀՀ ԳԱԱ ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ

Բանալի բառեր՝ կենսածին երկատոմ ապարներ, կենսածին համալիր պարարտանյութ (ԿՀՊ), ստացման տեխնոլոգիա, ագրոքիմիական հատկություններ, աճ, բերքատվություն

Ա մ փ ո փ ա գ ի ր : Ֆոսֆորական պարարտանյութերի ստացման հումքի (ապատիտներ) պաշարը սահմանափակ է:

Ուսումնասիրությունների միջոցով պարզվել է, որ ֆոսֆորական պարարտանյութ կարելի է ստանալ նաև Հայաստանում տարածված կենսածին ֆոսֆոր պարունակող երկատոմ ապարներից:

Մշակվել է նշված ապարներից ֆոսֆորական համալիր պարարտանյութի (ֆոսֆոր + երկաթ + ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդ) ստացման տեխնոլոգիա:

Եզիպտացորենի և գարնանացան գարու փորձերի համաձայն՝ առաջարկվող պարարտանյութն արդյունավետությամբ գերազանցում է սուլֆատֆոսֆատներին, սակայն պարարտանյութի ստացման տեխնոլոգիան դեռևս բարելավման կարիք ունի:

Development of Technology for Manufacturing Complex Phosphorus Fertilizer from Biogenic Diatomite Rocks of Armenia and the Study of its Efficiency

S.K. Yeritsyan, L.S. Yeritsyan

H. Petrosyan Scientific Center of Soil Science, Melioration and Agrochemistry, ANAU Branch

K.G. Grigoryan, A.A. Khachatryan

Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS RA

Keywords: *biogenic diatomite rocks, biogenic complex fertilizer (BCF), manufacturing technology, agrochemical properties, growth, yield capacity*

Abstract. There are limited raw material resources (apatites) for manufacturing phosphorus fertilizers.

The studies have disclosed that the phosphorus fertilizers can be also produced from the phosphorus-containing biogenic diatomite rocks widely spread in Armenia.

A technology of manufacturing a complex phosphorus fertilizer (phosphorus + iron + amorphous silicon dioxide) from the mentioned rocks has been developed.

According to the results of trials on maize and spring barley the recommended fertilizer exceeds the superphosphates in its efficiency; anyhow, the technology of fabricating the discussed fertilizer still needs to be improved.

Принята: 22.01.2021 г.
Рецензирована: 17.02.2021 г.