

ІНТЕНСИВНІСТЬ ПРОЦЕСІВ ПІДКИСЛЕННЯ ДЕРНОВО-СЕРЕДНЬОПІДЗОЛИСТОГО ҐРУНТУ Й НАКОПИЧЕННЯ В НЬОМУ РУХОМОГО ФОСФОРУ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПИЛУВАТИХ ТА ГРАНУЛЬОВАНИХ АПАТИТ-СІРЧАНИХ СУМІШОК

Показано високі рівні підвищення кислотності дерново-середньопідзолистого ґрунту й накопичення в ньому рухомого фосфору за відносно короткі терміни взаємодії внесених у ґрунт апатит-сірчаних пилюватих сумішок й значно нижчі від гранульованих. При застосуванні пилюватих сумішок термін їх взаємодії не перевищує 2 місяці, а гранульованих – більше 5. Залежно від доз сірки в пилюватих сумішках рН ґрунту може знижуватися від 4,95 до 3,93 та 3,30, а від гранульованих – до 4,52, 4,28. Відповідно зростає вміст рухомого фосфору і від 13,5 до 22,5–27,0 мг Р₂О₅ на 100 г та до 20,5 мг за 5 місяців їх взаємодії.

Постановка проблеми

Активними окислювачами відновлених сполук сірки в ґрунтах є тіонові бактерії, хемоорганогетеротрофні актиноміцети та гриби. Представники роду *Thiobacillus* є облигатними хемоавтотрофами що живуть за рахунок енергії, яка виділяється при окисленні неорганічних сполук сірки. Кінцевим продуктом окислення є сірчана кислота. Виявлено також сіркоокислюючі бактерії з роду *Sulfolobus*, які можуть існувати при рН 2–3 і температурі 70–75 °С, які розповсюджені в термальних кислих водних джерелах та кислих ґрунтах. Деякі види бактерій родів *Bacillus*, *Pseudomonas*, актиноміцетів і грибів окислюють порошкоподібну сірку.

Бактерії, окислювачі неорганічних сполук сірки застосовуються при розробці корисних копалин. Так в Інституті мікробіології АН СРСР С.Н. Кузнецовим виконано дослідження, які дозволили використати окислюючі сірку бактерії із роду *Thiobacillus* (*Th. Ferrooxi-dans*) для вилуговування бідних сульфідних руд; найбільше розробленими є методи біологічного вилуговування міді з мінералів, де містяться її сполуки з сіркою.

Проте в анаеробних умовах під дією бактерій з роду *Desulfatamaculum* може відбуватися мікробіологічне відновлення сульфатів до сірководню та сульфідів. В результаті накопичення сірководню у ґрунті відбувається швидка загибель рослинності, а у водоймах – рослинного і тваринного світу. [1].

Саме для розробки екологічно-безпечного, енергоощадного й не складного способу виготовлення фосфорних добрив в умовах гірничозбагачувальних підприємств, що, відповідно, значно знизило б і їх вартість, необхідно, насамперед, визначити інтенсивність процесів окислення сірки до сірчаної кислоти в різних ґрунтах і розчинення нею важкорозчинних сполук фосфору при

застосуванні суміші апатиту з сіркою в подрібненому та гранульованому станах. В подальших дослідженнях пошук оптимального способу внесення такої суміші у ґрунт, дозволить досягти швидкості розчинення апатиту у ґрунті, співмірної з поглинанням рухомого фосфору, сірки та кальцію кореневими системами рослин, і не допустити зв'язування рухомого фосфору іонами заліза та алюмінію в недоступні рослинам сполуки.

Аналіз останніх досліджень

Виконані у 2005-2008 рр. дослідження ефективності сумісного застосування сірки з апатитом на дерново-підзолистих ґрунтах дали позитивні результати щодо окислення сірки у ґрунті під дією мікроорганізмів і переходу фосфору з трифосфату кальцію апатиту в рухомі форми, що доступні для рослин [2, 3].

Безпосереднє застосування апатитів, а також твердих фосфоритів як фосфорних добрив є неефективним. Так, відповідно даним А.А. Соколовського, Т.П. Унанянц [4], хібінський апатитовий концентрат і фосфоритне борошно з фосфоритів Каратау мають низьку загальну питому поверхню й, відповідно, понижену розчинність у 2 % лимонній та 4 % соляній кислотах, тому вони не застосовуються як безпосереднє фосфорне добриво. Апатитовий флотаційний концентрат містить всього 9 % розчинного в цих кислотах фосфору, а флотаційний концентрат з фосфоритів Каратау – 17,4–18,8 %; верхньокамські, актюбінські, егорівські та брянські фосфорити – 25–28 %. Відповідно й їх загальна поверхня становить 0,5–0,6, 5,4 та 11,3–14,7 м²/г.

Характерну для апатитів низьку питому поверхню й розчинність в слабких кислотах має апатитовий концентрат Федорівського та Стремигородського родовищ, відкритих на Житомирщині. Ці апатити є придатними для їх хімічної переробки в легкорозчинні фосфорні добрива. Проте необхідно вести пошук екологічно безпечних енергоощадних технологій виготовлення дешевих і доступних сільськогосподарському виробництву фосфорних добрив, які можна виготовляти безпосередньо в умовах гірничозбагачувальних комбінатів.

Методика досліджень

Досліди проводилися в вегетаційних судинах з дерново-середньопідзолистим ґрунтом та апатитами Федорівського родовища і меленою сіркою Роздольського родовища у 2009 р. з триразовою повторністю.

У зв'язку з тим, що в лабораторних умовах виділити апатит у чистому вигляді з кристалічних габроїдних порід не вдалося, а тільки збагатити в них вміст Р₂О₅ до 5,0 %, то такі подрібнені до пилюватого стану габроїди й застосовувалися для компостування їх із меленою сіркою в дерново-середньопідзолистому ґрунті.

На 1 кг ґрунту вносилося 1,6 г таких пилюватих порід, в яких містилося 0,08 г Р₂О₅, що відповідало дозі внесення в ґрунт 200 кг/га Р₂О₅.

Для приготування апатит-сірчані сумішки до подрібнених габроїдних порід додавалася мелена сірка із розрахунку 0,2; 0,4; 0,6 та 0,8 г на 1 кг ґрунту, що відповідало дозам внесення її у ґрунт 500, 1000, 1500 та 2000 кг/га. Підготовлена

у таких пропорціях суміш вносилося у ґрунт у пилоподібному та гранульованому станах. Гранули отримували оплавлюючи сірку суміші при нагріванні та подрібнюючи оплавлену суміш до часток розміром 1–3 мм. Схема сумісного внесення апатитів із сіркою у ґрунт представлена в таблиці 1.

Компостування суміші у ґрунті проводилося за оптимальної вологості та температури 15–25 °С протягом 2-х та 5-ти місяців. Проби ґрунту відбиралися з усієї товщі вегетаційних судин. З трьох індивідуальних проб готувались усереднені зразки, в яких визначався вміст рухомого фосфору та доступного рослинам калію у витяжці за Кірсановим, фосфору колориметрично, калію на полуменевому фотометрі; pH_{KCl} визначалося потенціометрично на рН-метрі.

Результати досліджень

Попередніми дослідженнями було встановлено, що застосування на дерново-середньопідзолистих ґрунтах високих норм меленої сірки з подрібненими до пилу апатитвміщуючими габроїдними породами значно збільшує кислотність орного шару ґрунту та сприяє розчиненню апатиту й, відповідно, підвищує вміст рухомого фосфору у ґрунті. При внесенні у ґрунт цих інгредієнтів у гранульованому стані, коли їх частки зв'язувалися у гранули бентонітовою глиною, інтенсивність цих процесів знижувалася у 3 рази [2]. Тому для підвищення ефективності застосування такої суміші як апатит-сірчаних добрив подальшими дослідженнями необхідно було встановити оптимальні пропорції в ній між сіркою та апатитом й термін часу, за який відбувається процес окислення сірки у ґрунті й перехід фосфору з апатиту в рухомі форми, при внесенні такої суміші в пилоподібному та гранульованому вигляді.

Подальшими дослідженнями було встановлено, що компостування меленої сірки в дерново-середньопідзолистому ґрунті протягом 2 місяців в дозі 0,4 та 0,8 г на 1 кг при оптимальній вологості та температурі ґрунту знижує його pH_{KCl} від 4,95 до 3,95 та 3,30. При внесенні її в таких дозах в оплавленому гранульованому вигляді рН ґрунту знижується тільки до 4,52 та 4,28 (табл. 1.). Аналогічно й збільшення дози сірки в її сумішках з апатитвміщуючими габроїдами сприяло зниженню рН ґрунту, а гранулювання такої ж сумішки, шляхом оплавлення сірки, різко уповільнювало процес підкислення ґрунту (рис.1). Отримані результати показують також, що застосування апатит-сірчаних сумішок в пилуватій формі, в результаті значного підкислення ґрунту, знижує в ньому вміст кальцію, проявляється й тенденція до зниження вмісту обмінного калію.

Аналіз отриманих результатів, що характеризують рівень зниження рН ґрунту при внесенні таких сумішок з різними дозами сірки, свідчить про майже повне окислення в них сірки внесеної в пилуватому стані за 2 місяці. При внесенні її в гранульованому стані цей процес триває більше 5 місяців (рис. 2), що може бути пов'язано з локальними підкисленнями ґрунту тільки навколо гранул і невисокими середніми значеннями кислотності в зразках, відібраних з усього орного шару ґрунту. В цьому випадку навіть при внесенні 0,8 г сірки на 1 кг ґрунту його рН знижується тільки до 4,22.

Таблиця. 1. Зміна кислотності ґрунту та вмісту доступних рослинам форм фосфору, калію та кальцію під впливом сумісного застосування сірки з апатитом, мг/100 г

№ варіанта	Внесено в ґрунт			рН _{KCL}	P ₂ O ₅ , мг/100 г	K ₂ O, мг/100 г	Ca, мг/100 г
	S, г/кг	апатит, P ₂ O ₅ , г/кг	форма застосування				
<i>Взаємодія протягом 2-х місяців</i>							
1	0,4	0,00	Пил	3,95	13,8	-	-
2	0,8	0,00	Пил	3,30	13,3	-	-
3	0,4	0,00	Гранули	4,52	11,8	-	-
4	0,8	0,00	Гранули	4,28	12,5	-	-
5	0,0	0,00	Гранули	4,96	14,0	7,4	56,5
6	0,0	0,08	Пил	5,02	14,5	8,9	41,5
7	0,6	0,08	Пил	3,94	18,0	7,4	31,0
8	0,4	0,08	Гранули	4,43	14,8	6,1	47,4
9	0,6	0,08	Гранули	4,47	13,8	10,7	51,6
10	0,8	0,08	Гранули	4,23	17,3	12,3	35,3
<i>Взаємодія протягом 5-ти місяців</i>							
11	0,0	0,00		4,53	13,5	7,4	55,2
12	0,0	0,08	Пил	4,59	18,0	10,7	55,0
13	0,2	0,08	Пил	4,22	22,5	11,5	47,4
14	0,4	0,08	Пил	4,02	24,0	8,0	42,5
15	0,6	0,08	Пил	3,89	27,0	12,2	46,9
16	0,2	0,08	Гранули	4,96	22,5	11,5	47,4
17	0,4	0,08	Гранули	4,33	20,6	11,2	52,1
18	0,6	0,08	Гранули	4,24	20,5	11,3	56,2

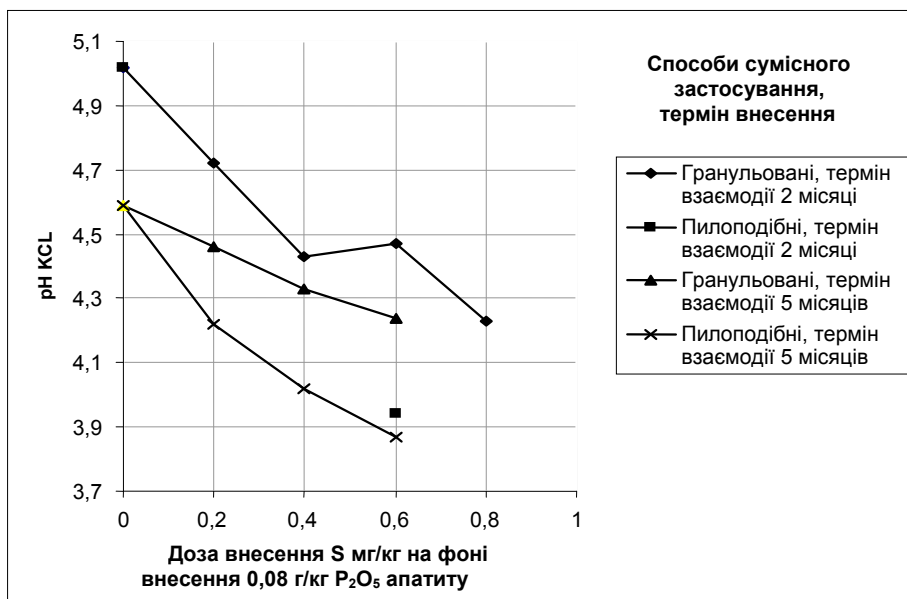


Рис. 1. Вплив сірки внесеної сумісно з апатитом на кислотність ґрунту, рН_{KCL}

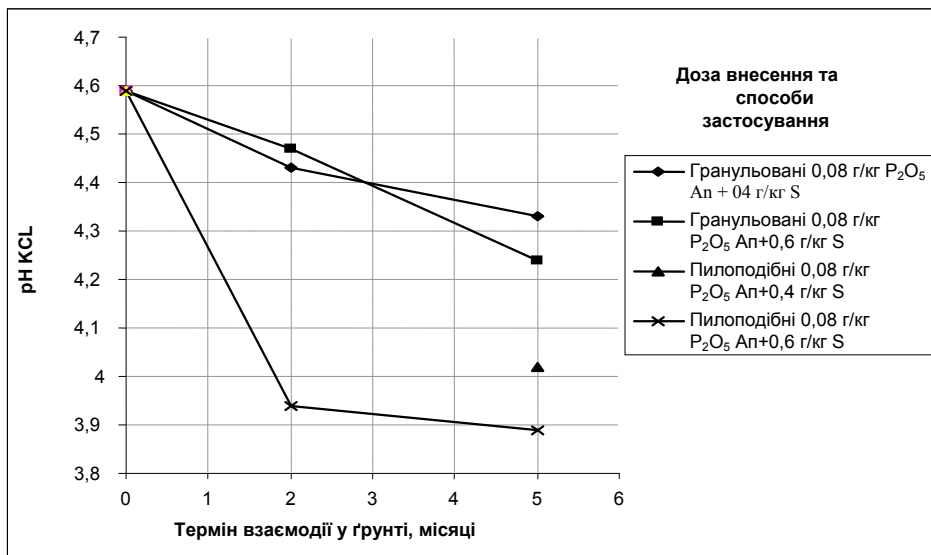


Рис.2. Вплив термінів взаємодії сірки внесеної в різних дозах з апатитом на кислотність ґрунту, pH_{KCl}.

Визначення вмісту рухомого фосфору в ґрунті після внесення в різних формах таких сумішок у ґрунт через 2 та 5 місяців показало, що більше рухомого фосфору накопичується у ґрунті при внесенні апатит-сірчаніх сумішок у пилювату стані з більшим вмістом сірки, до 18 мг P₂O₅ на 100 г через 2 місяці і до 27 мг через 5 при додаванні до 0,08 г/кг P₂O₅ апатиту 0,6 г/кг меленої сірки (рис. 3, 4). При внесенні апатит-сірчаної сумішки у гранульованому вигляді апатит в таких сумішках за 2 місяці майже не розчинився і вміст рухомого фосфору у ґрунті підвищився всього на 0,5–1,0 мг P₂O₅ на 100 г, як і від внесення в ґрунт тільки апатитвміщуючих порід з 13,5 до 14,5 та 14,8 мг P₂O₅ та 100 г. Від внесення їх у пилювату стані (1,6 г/кг апатитвміщуючих габроїдів з 0,08 г/кг P₂O₅ і 0,6 г/кг сірки) вміст рухомого фосфору підвищувався до 18 мг на 100 г.

Продовження терміну компостування гранульованих сумішок до 5 місяців збільшувало вміст рухомого фосфору у ґрунті до 20,5 мг P₂O₅ на 100 г, а пилюватих – до 22,5; 24,0 та 27 мг P₂O₅ на 100 г залежно від вмісту в сумішках сірки 0,2; 0,4; 0,6 г з розрахунку на 1 кг ґрунту (рис. 4). Тому характерним для способів застосування є збільшення переходу фосфору з важкорозчинних апатитів у рухому форму при збільшенні вмісту сірки в таких пилюватих сумішках. Збільшення вмісту сірки в гранульованих сумішках викликає лише помірне зростання вмісту фосфору у ґрунті при компостуванні протягом 2 та 5 місяців. Можливо, його можна прискорити, якщо застосувати пористі гранули зі значною внутрішньою поверхнею і більшим доступом всередину води, повітря і мікроорганізмів.

Встановлено, що для розчинення фосфору апатиту в розмелені габроїди на кожен 0,08 г P₂O₅ необхідно додавати 0,2 г меленої сірки, але при використанні апатиту у чистому вигляді, коли вміст P₂O₅ зростає з 5 до 39 % і відійдуть домішки інших

мінералів, частку сірки в сумішці з апатитом можна буде зменшити у 8–10 разів, тобто, до однієї частки апатиту потрібно буде домішувати 0,3 частки сірки.

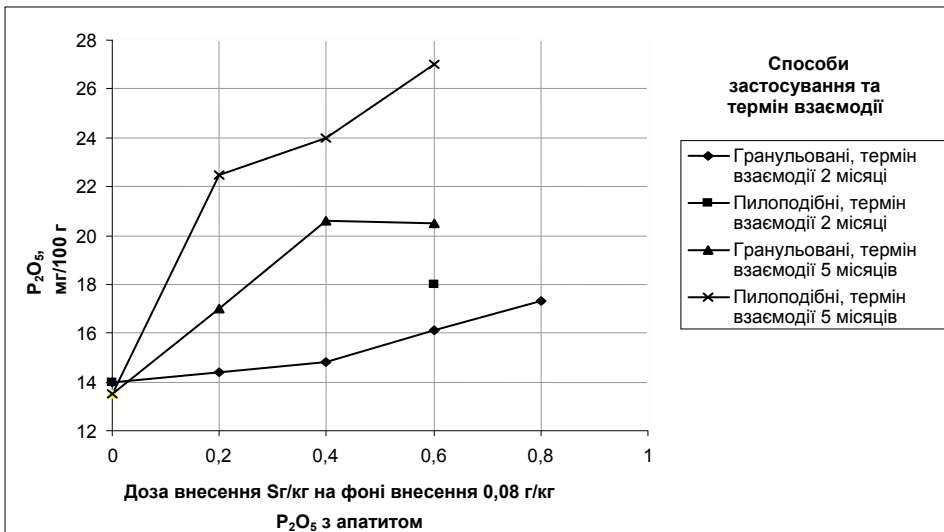


Рис. 3. Вплив різних доз сірки внесеної сумісно з апатитом на вміст рухомого фосфору у ґрунті, мг P₂O₅ на 100 г

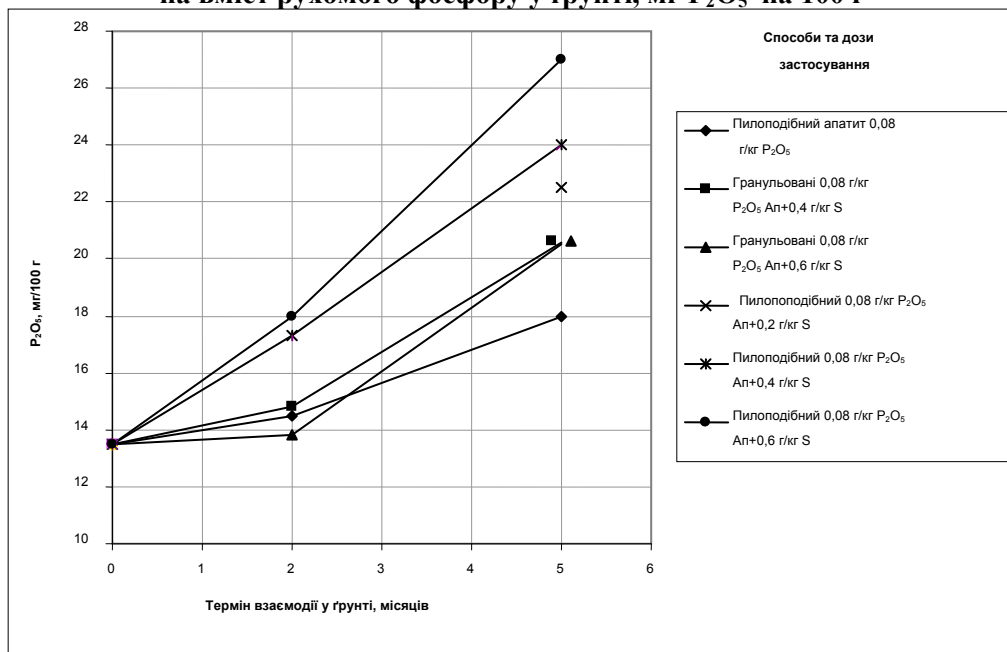


Рис. 4. Вплив термінів взаємодії різних доз сірки внесеної з апатитом на вміст рухомого фосфору у ґрунті, мг P₂O₅ на 100 г

Висновки

1. В 5-разів більшим значенням підкислення ґрунту та переходу фосфору з апатиту в рухомі форми сприяє застосування суміші апатиту з сіркою в пилюватому стані, ніж у гранульованому.

2. При внесенні інградієнтів у пилюватому стані термін їх взаємодії у ґрунті не перевищує 2 місяці, а в гранульованому стані – більше 5 місяців.

3. Доза сірки в апатит-сірчаних пилюватих сумішках не повинна перевищувати 0,2 г на 1 кг ґрунту, застосування якої знижує рН дерново-середньопідзолистого ґрунту на 0,3 одиниці й підвищує вміст рухомого фосфору на 8 мг P_2O_5 на 100 г.

4. Високої інтенсивності процесів окислення сірки та розчинення апатиту можна досягти шляхом створення дрібних апатит-сірчаних гранул з високою пористістю й питомою поверхнею для кращої аерації та швидкого окислення сірки мікрофлорою або завчасним внесенням її в ґрунт за оптимальних вологості та температури.

Перспективи подальших досліджень

Необхідно розробити способи грануляції апатит-сірчаної сумішки, що здатні забезпечити інтенсивне окислення сірки в гранулах і розчинення апатиту.

Література

1. *Мишустин Е.Н.* Микробиологія / Е.Н. Мишустин, В.Т. Емцев. – М. : Агропромиздат, 1987. – С. 194–197.

2. *Мудрак А.В.* Енергоощадні способи застосування апатитів з сіркою та препаратами фосформобілізуючих мікроорганізмів / А.В. Мудрак // Вісник ЖНАЕУ. – 2008. – № 1. – С. 64–82.

3. Ефективність застосування зернистих фосфоритів та апатитів з сіркою та фосформобілізуючими мікроорганізмами на дерново-середньопідзолистих ґрунтах Полісся в якості місцевих / А.В. Мудрак, О.І. Мисловська, М.М. Петрук, та ін. // Вісник ДАУ. – 2005. – № 2. – С. 8–22.

4. *Соколовський А.А.* Краткий справочник по минеральным удобрениям / А.А. Соколовський, Т.П. Унаняц. – М. : Химия, 1977. – С. 128–129.
