

УДК 631.85:631.55

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМОРФНЫХ ФОСФОРИТОВ НА УРОЖАЙНОСТЬ РАЙГРАСА

И.П. ДЕРЮГИН, А.Н.КУЛЮКИН, А.П. ЧЕРНЫШОВ, Т.А. МИХАЙЛЮК

(Кафедра агрохимии)

В вегетационных опытах изучали действие на урожай райграса продуктов неполного разложения фосфоритов фосфорной и азотной кислотами, а также гранулированной смеси аморфного фосфорита с катализированным красным фосфором. Выявлена высокая эффективность низкопроцентных фосфоритов, обработанных фосфорной кислотой. Подобные данные получены и по смеси фосфорита с катализированным красным фосфором при нахождении смеси в течение 2—3 нед на поверхности влажной почвы.

Перспективным способом получения эффективных удобрений из низкопроцентных фосфоритов является их частичное разложение азотной и фосфорной кислотами. Комбинированная обработка фосфоритов этими кислотами может с успехом применяться для получения фосфорных удобрений

из карбонатного фосфатного сырья, при этом используется такое количество азотной кислоты, которое необходимо для разложения карбонатов кальция и магния, а фосфорной кислоты — примерно в 4 раза меньше, чем требуется для получения двойного суперфосфата.

Исследования показали, что производство фосфорных удобрений может базироваться на неполном разложении аморфных фосфоритов фосфорной кислотой, при этом существенно снижается расход последней [2, 5, 6]. Имеются сведения [1, 7, 8], что красный фосфор в присутствии катализатора становится при определенных условиях вполне удовлетворительным источником фосфорного питания. Элементарный красный фосфор в присутствии катализатора, окисляясь в почве до фосфорных кислот, переходит в доступную для растений форму [1]. Интенсивность его окисления зависит от температуры, влажности, аэрации, присутствия катализатора [9].

Считается, что использование красного фосфора может решить задачу обеспечения сельского хозяйства фосфорными удобрениями, тем более что запасы фосфора крайне малы и лучшие месторождения фосфатного сырья уже начали истощаться [3, 4].

В задачу наших опытов входили определение эффективности продуктов неполного разложения фосфоритов, полученных на основе комбинированной обработки азотной и фосфорной кислотами, а также изучение разложения фосфоритной муки при ее смешивании с катализированным красным фосфором в зависимости от времени нахождения гранулированной смеси на поверхности влажной почвы.

На основании лабораторных опытов, проведенных Н.Е. Самсоновой [7], предполагалось, что, оставляя гранулы фосфоритной

муки с катализированным красным фосфором в течение 2—3 нед на поверхности влажной почвы, фосфорит может при воздействии продуктов окисления красного фосфора разлагаться и превращаться в более растворимые фосфорные соединения.

В качестве модельного растения был взят райграс, поскольку он отзывчив на фосфорные удобрения и позволяет получить несколько урожаев за вегетационный период.

Методика

Два вегетационных опыта проводились с июня 1994 г. по сентябрь 1995 г. в вегетационном домике кафедры агрономической и биологической химии Тимирязевской академии.

Новые удобрения получали путем обработки фосфоритной муки Егорьевского и Кингисеппского месторождений фосфорной и азотной кислотами. При этом азотную кислоту брали в количестве, достаточном для полного разложения CaCO_3 и MgCO_3 в фосфорите, т.е., как показали исследования, 11 г HNO_3 ($d = 1,364 \text{ г/см}^3$) на 100 г кингисеппского фосфорита.

В дальнейшем фосфорит разлагали ортофосфорной кислотой, которую брали из расчета 15 и 30% полной нормы, необходимой для производства двойного суперфосфата. Образующиеся при обработке фосфорита азотной кислотой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ удаляли путем промывания разложенного фосфорита водой.

Количество реагентов рассчитывали по уравнению основной

реакции, протекающей при производстве двойного суперфосфата [7].

Технологический процесс получения частично разложенных фосфоритов комбинированной обработкой кислот выглядит следующим образом: фосфорит, обработанный водным раствором азотной кислоты, промывают дистиллированной водой, затем в полу-

ченную массу добавляют в виде раствора рассчитанное количество ортофосфорной кислоты, доводят при помешивании до пастообразного состояния, после этого подсушивают и гранулируют. Размер гранул $> 1 - \leq 3$ мм. Готовое удобрение высушивают до воздушно-сухого состояния.

Данные о химическом составе удобрений представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Содержание водо-, цитратнорастворимого и общего фосфора (%)
в продуктах частичного разложения егорьевского (числитель)
и кингисеппского* (знаменатель) фосфоритов

Степень разложения фосфорита фосфорной кислотой	Общий	Водорастворимый	Цитратнорастворимый	Доступный
0	18,6	—	6,8	6,8
	26,8	—	7,4	7,4
15	—	—	—	—
	31,0	5,2	11,3	16,5
30	35,0	3,5	7,5	11,0
	40,0	12,0	13,4	25,4

* После разложения HNO_3 .

В опытах использовали также сложное РК-удобрение, полученное при сплавлении поташа (K_2CO_3) с апатитом, содержащее 22,5% P_2O_5 и 18,0% K_2O ; смесь егорьевского фосфорита с красным фосфором, содержащую 34,4% P_2O_5 , и смесь кингисеппского фосфорита с красным фосфором, содержащую 56,0% P_2O_5 . Перед смешиванием к красному фосфору добавляли медь в виде CuSO_4 и в количестве 1% к массе красного фосфора. Красный фосфор брали в количестве 50% по P_2O_5 от количества H_3PO_4 , необ-

ходимого для получения двойного суперфосфата, т.е. на 100 г кингисеппского фосфорита следует брать 38,7 г P_2O_5 в виде красного фосфора, а на 100 г егорьевского — 18,6 г P_2O_5 . Дозу фосфора рассчитывали, исходя из общего содержания P_2O_5 в удобрении. Она составляла 0,9 г P_2O_5 на суд.

Опыт проводили с использованием дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, основные агрохимические показатели были следующими: $\text{pH}_{\text{соед}}$ — 4,4; N_2 — 4,2, S — 4,4 мг · экв, P_2O_5 — 4,4,

K_2O — 6,0 мг на 100 г почвы; содержание гумуса — 1,3%. Почву предварительно известковали из расчета по $3/4 N_1$ (использовали жженую известь). Удобрения вносили и райграсс высевали через неделю после известкования, когда показатель рН увеличился до 6,0.

Опыт 1 включал 11 вариантов: 1 — НК (фон); по фону: 2 — двойной суперфосфат, 3 — егорьевская фосмука, 4 — егорьевская фосмука + 50% красного фосфора, 5 — кингисеппская фосмука, 6 — кингисеппская фосмука + азотная кислота, 7 — то же + 15% фосфорной кислоты, 8 — то же + 30% фосфорной кислоты, 9 — то же + 50% красного фосфора, 10 — фосфорно-калийное удобрение, 11 — егорьевская фосмука + 30% фосфорной кислоты.

В опыте 2 было 8 вариантов: 1 — НК (фон); по фону: 2 — двойной суперфосфат, 3 — егорьевская фосмука, 4 — красный фосфор, 5 — егорьевская фосмука + 50% красного фосфора за 2 дня до посева, 6 — та же смесь за 1 нед до посева, 7 — та же смесь за 2 нед до посева, 8 — та же смесь за 3 нед до посева.

Сосуды типа Митчерлиха помещали по 5,0 кг абсолютно сухой почвы. В каждом сосуде оставляли по 100 растений райграсса однолетнего сорта Рапид. Перед посевом в сосуды вносили (г на сосуд): N — 1,2, P_2O_5 — 0,9, K_2O — 1,3. Азот использовали в виде аммиачной селитры, калий — в виде хлорида калия. Все удобрения в 1-й год вносили весной при набивке сосудов, перед посевом, а во 2-й — при перебивке сосудов (весной).

Повторность опытов 4-кратная.

В растительных образцах после мокрого озоления определяли: N — с реактивом Несслера, P_2O_5 — по Малюгину и Хреновой на фотоколориметре, K_2O — на пламенном фотометре.

Математическую обработку урожайных данных проводили методом дисперсионного анализа по Ф.А. Юдину [10].

Результаты

Полученные в опыте 1 данные убедительно свидетельствуют о том, что в 1-й год исследований такие удобрения, как фосфоритная мука егорьевского и кингисеппского месторождений, приближались по своему действию на урожай к двойному суперфосфату (табл. 2). И это несмотря на то, что изучаемые удобрения применялись на известкованном фоне. Такого рода результат объясняется тем, что в течение вегетационного периода 1994 г. выпало большое количество осадков (в виде дождей) при рН от 4,0 до 4,5. Несомненно, выпавшие кислотные дожди оказали положительное влияние на эффективность действия фосфоритной муки.

Неполное разложение фосфоритов фосфорной кислотой, применяемой из расчета 30% к норме, необходимой для получения двойного суперфосфата, позволило получить удобрения, которые по своему действию не уступали двойному суперфосфату (варианты 2, 8, 11).

Смешивание и гранулирование смеси егорьевского фосфорита с катализированным красным фосфором не привело в 1-й год опы-

Т а б л и ц а 2

Результаты опыта 1 за 1994 г. (числитель) и 1995 г. (знаменатель)

Вариант	Масса сухого вещества, г/сосуд	Вынос P_2O_5 , мг/сосуд	Коэффициент использования P_2O_5 , %
1	<u>33,5</u>	<u>181</u>	—
	38,6	160	—
2	<u>40,5</u>	<u>351</u>	<u>18,8</u>
	51,7	416	28,5
3	<u>39,9</u>	<u>262</u>	<u>9,0</u>
	48,2	244	9,3
4	<u>38,2</u>	<u>244</u>	<u>7,0</u>
	50,8	252	10,1
5	<u>39,8</u>	<u>232</u>	<u>5,6</u>
	49,2	247	9,7
6	<u>38,1</u>	<u>229</u>	<u>5,3</u>
	52,5	239	8,7
7	<u>38,9</u>	<u>260</u>	<u>8,8</u>
	52,2	275	12,8
8	<u>43,2</u>	<u>295</u>	<u>12,7</u>
	53,5	289	14,3
9	<u>36,4</u>	<u>205</u>	<u>2,7</u>
	51,0	292	14,6
10	<u>38,7</u>	<u>302</u>	<u>13,5</u>
	55,2	376	24,0
11	<u>42,8</u>	<u>272</u>	<u>10,1</u>
	52,6	247	9,7
НСР ₀₅	<u>1,3</u> 1,6		

та к увеличению урожая по сравнению с его уровнем в варианте, где непосредственно применяли фосфоритную муку, так как удобрения в опыте вносили за 3 дня до посева райграса. На 2-й год указанная смесь была более эффективной: в этом варианте получено 50,8 г сухой массы на сосуд, а в варианте с фосфоритной мукой — 48,2 г.

Сложное РК-удобрение, полученное при сплавлении поташа с апатитом, не уступало по своему действию на урожай райграса эквивалентной смеси двойного суперфосфата с хлоридом калия. Урожай райграса в этих вариантах был примерно одинаковым за 2 года опыта.

Обработка фосфоритной муки азотной кислотой приводила к

повышению урожая только при повторном внесении удобрения (2-й год опыта). В 1-й год обычная фосфоритная мука и фосфоритная мука, обработанная азотной кислотой, примерно одинаково влияли на уровень урожая райграса.

При комбинированной обработке фосфоритной муки азотной и фосфорной кислотами получалось удобрение, которое оказывало сильное положительное воздействие на урожай в оба года.

Самый высокий вынос и коэффициент использования фосфора наблюдался в варианте с двойным суперфосфатом. В вариантах 8, 10 и 11, где применяли удобрения с пониженной растворимостью, значения этих показателей были несколько ниже. Однако сокращение поступления фосфора в растения не сказалось на формировании урожая.

В опыте 2 проводилось изучение разложения фосфоритной муки под влиянием продуктов окисления красного фосфора. Известно, что последний в присутствии катализатора (СИ — 1—3% к массе фосфора) окисляется в основном до H_3PO_4 и H_3PO_3 . Фосфорная кислота также постепенно окисляется до H_3PO_4 . Если заделывать гранулированную смесь аморфного фосфорита с катализированным красным фосфором в почву незадолго до посева сельскохозяйственных культур, то, как показали исследования [14], это приводит к замедлению действия данной смеси на формирование урожая. Такого рода результат объясняется, по-видимому, недостатком кислорода и ингибирующим

влиянием алюминия почвы на процесс окисления.

При постановке опыта 2 мы основывались на предположении, что фосфоритная мука в смеси с катализированным красным фосфором, находясь на поверхности влажной почвы в течение 2—3 нед, может разлагаться под влиянием продуктов окисления красного фосфора (H_3PO_4 и H_3PO_3) и превращаться в более доступные для растений соединения.

Результаты учета урожая в этом опыте показывают (табл. 3), что катализированный красный фосфор, находясь в гранулированной смеси с фосфоритной мукой на поверхности влажной почвы, окисляется быстрее. Так, в опыте 5, где эту смесь вносили за 2 дня до посева, масса сухого вещества райграса в 1-й и 2-й годы опыта составила 35,6 и 52,1 г/сосуд, а в варианте 8, т.е. при нахождении этой смеси на поверхности влажной почвы в течение 3 нед, урожай заметно возрастал — до 41,7 и 62,2 г/сосуд в 1-й и 2-й годы.

Если сравнить новое удобрение и двойной суперфосфат по их действию на урожай райграса, то можно утверждать, что между ними различия невелики в том случае, если смесь фосфоритной муки с катализированным фосфором в течение 2—3 нед находится на поверхности влажной почвы. За этот период происходит существенное разложение фосфоритной муки под влиянием продуктов окисления красного фосфора.

Из табл. 3 видно, что вынос и коэффициент использования фосфора в вариантах 5—8 с гранули-

Т а б л и ц а 3

Результаты опыта 2 за 1994 г. (числитель) и 1995 г. (знаменатель)

Вариант	Масса сухого вещества, г/сосуд	Вынос P_2O_5 , мг/сосуд	Коэффициент использования P_2O_5 , %
1	<u>29,8</u>	<u>184</u>	—
	39,1	169	—
2	<u>39,7</u>	<u>348</u>	<u>18,1</u>
	57,1	473	33,8
3	<u>37,0</u>	<u>250</u>	<u>7,3</u>
	53,8	331	18,0
4	<u>35,7</u>	<u>237</u>	<u>5,8</u>
	52,7	264	10,5
5	<u>35,6</u>	<u>236</u>	<u>5,7</u>
	52,1	252	9,2
6	<u>38,4</u>	<u>245</u>	<u>6,6</u>
	57,7	291	13,6
7	<u>40,0</u>	<u>282</u>	<u>10,8</u>
	60,2	298	14,3
8	<u>41,7</u>	<u>287</u>	<u>11,4</u>
	62,2	315	16,3
НСР ₀₅	<u>1,5</u>		
	2,0		

рованной смесью фосфоритной муки и катализированного красного фосфора находятся в прямой зависимости от времени нахождения этих удобрений на поверхности влажной почвы. При удлинении срока нахождения смеси на поверхности влажной почвы до 3 нед коэффициент использования фосфора увеличился в 1-й год с 5,7 до 11,4%, а во 2-й — с 9,2 до 16,3%. Это убедительно свидетельствует об ускорении процессов окисления красного фосфора, что положительно влияет на скорость разложения фосфоритной муки.

Заканчивая обсуждение ре-

зультатов, надо отметить, что наибольший коэффициент использования фосфора (26%) был получен в варианте с двойным суперфосфатом (вариант 2), в вариантах 6, 7, 8, где применялась смесь фосфоритной муки с катализированным красным фосфором, — всего соответственно 10,1; 12,6 и 13,8%.

Выводы

1. Комбинированная обработка фосфорита небольшими количествами азотной и фосфорной кислот позволила получить гранулированное удобрение, которое не уступало двойному суперфосфату по своему действию на урожай

райграса. Высокой эффективностью характеризовалось также удобрение, полученное на основе частичного разложения фосфорита фосфорной кислотой (30% H_3PO_4 от нормы, расходуемой на получение двойного суперфосфата).

2. Гранулированная смесь фосфоритной муки с катализированным красным фосфором приближается по своему действию на урожай райграса к двойному суперфосфату только в том случае, если гранулы этой смеси в течение 2—3 нед до посева находятся на поверхности влажной почвы.

3. Сложное РК-удобрение, полученное при сплавлении поташа с апатитом, мало отличалось по своему действию на урожай райграса от эквивалентной смеси двойного суперфосфата с хлоридом калия.

4. Применение фосфоритной муки положительно влияло на урожай райграса, который в этом варианте был выше, чем в варианте I (фон).

5. Наибольшие вынос и коэффициент использования фосфора отмечались в варианте с двойным суперфосфатом, однако это не повлияло на формирование урожая райграса.

6. Вегетационные опыты показали перспективность гранулирования фосфоритной муки с катализированным красным фосфором. Однако полученные результаты исследования требуют подтверждения в полевых опытах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладкова К.Ф., Булаева В.Г. Влияние растворимых фосфатов

на усвояемость элементарного красного фосфора в год внесения фосфатной смеси в почву. — *Агрохимия*, 1982, № 7, с. 34—42. — 2. Калининский А.А., Вильдфлуш И.Р., Куруленко В.М. Эффективность суперфоса в севообороте на дерново-подзолистой почве. — *Агрохимия*, 1987, № 11, с. 33—37. — 3. Касицкий Ю.И. Общие вопросы установления оптимального содержания подвижного фосфора в почвах. — *Агрохимия*, 1988, № 10, с. 16—31. — 4. Касицкий Ю.И., Корогодов Н.С., Кубарева Л.С., Феоктистова Л.С. Распределение фондов фосфорных удобрений. — *Химия в сельск. хоз-ве*, 1987, № 2, с. 41—43. — 5. Литвинов В.С. Эффективность суперфоса на дерново-подзолистой почве. — *Химия в сельск. хоз-ве*, 1986, № 10, с. 24—25. — 6. Останин А.И., Сидорина Л.В., Подколзина Г.В. и др. Суперфос из кингисеппского фосфорита. — *Химия в сельск. хоз-ве*, № 7, с. 67—71. — 7. Самсонова Н.Е. О применении элементарного красного фосфора в смесях с «активированной» фосфоритной мукой и простым суперфосфатом. — Канд. дис. М., 1977. — 8. Соколов А.В. Агрохимия фосфора. М.: АН СССР, 1950. — 9. Соколов А.В., Таланов Н.Д., Гладкова К.Ф. и др. Влияние катализаторов на эффективность и усвояемость элементарного красного фосфора на удобрения и как компонента фосфорных и сложных удобрений. — *Агрохимия*, 1972, № 4, с. 25—36. — 10. Юдин Ф.А. Методика агрохимических исследований. М.: Колос, 1980.

Статья поступила 22 февраля
1995 г.