

**ПЕРСПЕКТИВЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГЛАУКОНИТА ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ  
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ**

**М.А. Рудмин**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Сегодня в глобальной задаче рационального и эффективного природопользования отдельное внимание отводится вовлечению в промышленность вмещающих пород и горных отходов месторождений. В тоже время общемировая тенденция к повышению качества агрохозяйства при экологической безопасности мотивирует исследование и освоение новых месторождений или горных отходов для производства минеральных удобрений [1]. За последние 50 лет мировое сельскохозяйственное производство увеличилось более чем в два раза, главным образом за счёт повышения уровня использования удобрений и пестицидов, а также развития новых культур и технологий [2]. В последние несколько десятилетий заметно увеличилось глобальное применение азотных удобрений, с 32 миллионов тонн в 1970 году до примерно 111,6 миллионов тонн в 2016 году (данные IFA на ноябрь 2016 г.), и ожидается, что к 2050 году оно вырастет до 130...150 млн. тонн в год. Высокий уровень внесения различных форм азота с уменьшением эффективности его усвоения, способствует серьёзному загрязнению окружающей среды, что отражается в ухудшении качества воды, эвтрофикации прибрежных морских экосистем, развитии фотохимического смога и повышении глобальной концентрации закиси азота как парникового газа. Китай на своей практике показал, какой отрицательный экологический эффект возможен от бесконтрольного развития агрохозяйства [3], что следует учитывать всем странам с развивающимся сельскохозяйственным сектором и, главным образом, России и Индии. На сегодняшний день разработка удобрений пролонгированного и контролируемого действия (slow-release fertilizers – SRF и controlled-release fertilizers – CRF, соответственно) это актуальная научная проблема [4, 5], в силу глобальных экологических вызовов и высокой инновационной привлекательности. Эффективность современных SRF во многом определяется веществом ингибитора («замедлителя») основных нутриентов и способом синтез композитного продукта. Основная функция удобрений пролонгированного действия заключается в постепенной отдаче питательных компонентов растениям с необходимой скоростью для уменьшения избытка этих компонентов в почвах. Сегодня в качестве основных составных компонентов таких удобрений рассматриваются полимеры, глинистые минералы, или композиты из синтетических и природных веществ. При этом глинистые минералы занимают особое положение, поскольку являются достаточно дешевым материалом относительно синтетических продуктов. Среди них в мировой практике в качестве компонентов SRF изучаются монтмориллонит и каолинит, в меньшей мере пальгороскит или атапульгит, хризотил.

Проблема использования экологически безопасных удобрений в агрохозяйстве имеет глобальное значение и, вероятно, в обозримом будущем будет определять уровень и темпы социально-экономического развития стран, ориентированных на сельское хозяйство. Регионы, которые выйдут на производство современной продукции, с большой вероятностью будут иметь лидирующие позиции на агрохозяйственном рынке. Научным обществом уже создан фундаментальный задел для роста предметных направлений по созданию удобрений пролонгированного действия. Это особенно значимо для территорий с подпадающей сырьевой базой, к которым, безусловно, в силу минеральных богатств, относятся сибирские регионы в России и осадочные бассейны в Индии.

Цель исследования – оценка взаимодействия между глауконитом и мочевиной при механической активации в планетарной и кольцевой мельницах для создания современных удобрений пролонгированного действия. Глауконит представляет интерес не только как ингибитор, но и источник биодоступного калия [6–8]. Для выбора наиболее рентабельного способа создания потенциального продукта изучалась активация как в планетарной мельнице, так и в кольцевой.

Глауконит ( $K_{0.69}Ca_{0.05}(Fe_{1.59}Mg_{0.30}Al_{0.31})_{2.06}(Si_{3.48}Al_{0.52})_4O_{10}(OH)_2$  Бакчарского месторождения) был использован для приготовления удобрений с медленным высвобождением. SRF готовили путём смешивания глауконита (G) и мочевины (N) в соотношении 40 : 60 (G40N60), далее истирали в течении различных периодов времени в планетарной или кольцевой мельницах. Для выбора оптимального способа приготовления SRF использовались два варианта измельчения. Активация в кольцевой мельнице (ROCKLABS) с частотой вращения 700 об/мин и массовым соотношением порошков и мелющих тел 1 : 5 в течении 30, 60 или 120 мин для получения композитов G40N60-dm30, G40N60-dm60 и G40N60-dm120, соответственно. Активация в планетарной мельнице проводилось в течение 10, 20 или 30 минут для получения композитов G40N60-pm10, G40N60-pm20 и G40N60-pm30, соответственно. Высокоэнергетическую механическую активацию порошковых смесей проводили на планетарной шаровой мельнице AGO-2 с частотой вращения 1820 об/мин и массовом отношении порошок-абразивы 1 : 5. Характеристики синтезированных композитов (12 различных удобрений) были получены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-спектроскопия), рентгенодифракционного анализа (РДА) и дифференциального термического анализа (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, ТГ-ДСК).

В этой работе обрабатывалась смесь с преобладающей долей мочевины над глауконитом. Это выполнялось для оценки не только интеркаляции в минерал, но и для изучения адсорбции активированной части смеси в азотную оболочку. Оцениваются два достаточно рентабельных механических способа (истирание в планетарной или кольцевой мельницах) относительно химического приготовления. Активация смеси глауконит-мочевина ранее выполнялась только в соотношении 75 : 25 [7] при помощи истирания. Хотя также известны опыты по механической активации глауконита для улучшения ионообменных свойств как сорбента [9].

По мере увеличения времени активации в планетарной или кольцевой мельнице интенсивность XRD отражения при 4.0 Å уменьшается, что может указывать на слабое снижение адсорбированной мочевины. Сдвиги базальных отражений в стороны низких углов во время измельчения указывают на увеличение степени интеркаляции мочевины в межслоевое пространство монтмориллонита или глауконита. В предыдущих тестах с глауконитом и мочевиной в пропорции 75:25, адсорбированная часть мочевины полностью интеркалировалась по мере увеличения времени активации [7]. В изучаемой пропорции (40 : 60) избыточный адсорбированный азот, способствует его агрегации на глинистом минерале. То есть далеко не вся мочевина интеркалируется.

Преимущественное увеличение интенсивности ИК-пика NH<sub>2</sub> при 1155 1/см по мере увеличения времени активации в планетарной или кольцевой мельнице свидетельствует о повышении доли крепко адсорбированного азота на чешуйках глауконита. Колебания NH<sub>2</sub> при 3442...3419 1/см становятся менее частыми при увеличении времени активации в планетарной или кольцевой мельницах смесей из глауконита и мочевины. Это связано с более высокой степенью “связывания” или интеркаляции молекул азота. Слабое смещение пиков NH<sub>2</sub> и NH при увеличении времени активации смесей в кольцевой мельнице, показывает постепенное инкапсулирование молекул NH<sub>2</sub> (от 1600 до 1625 1/см) и NH (от 1720 до 1699 1/см) в межслоевое пространство глауконита.

По данным ТГА доля интеркалированной мочевины в монтмориллонит составляет 27.0...28.3 % и 25.0...26.4 % при приготовлении в планетарной или дисковой мельницах, соответственно, и возрастает по мере увеличения времени активации. В смесях из глауконита и мочевины степень инкапсулирования составляет 20.2...21.7 % или 24.6...26.0 % для активации в планетарной или кольцевой мельницах, соответственно.

Интеркаляция мочевины в глауконит достигается при 20-минутной или 120-минутной активации в планетарной или кольцевой мельнице, соответственно. После 30 минут истирания в планетарной мельнице изученных смесей образуется внешняя капсула из адсорбированной мочевины, что позволяет рассматривать эти композиты с двумя типами азота: инкапсулированным и микрогранулированным. Активация в кольцевой мельнице в течении 120 минут приводит к формированию плёнки (не микрогранулы) мочевины толщиной 4...5 мкм по контуру минеральных частиц (с интеркалированным азотом). Таким образом, были получены композиты, которые в дальнейшем рекомендуется использовать как полифункциональные удобрения пролонгированного действия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и департамента наук и технологий Индии (19-55-45002).*

#### Литература

1. Basak B.B. et al. Bio-Intervention of Naturally Occurring Silicate Minerals for Alternative Source of Potassium: Challenges and Opportunities // *Advances in Agronomy*. Academic Press, 2017. – Vol. 141. – P. 115 – 145.
1. Tilman D. et al. Agricultural sustainability and intensive production practices // *Nature*. 2002. – Vol. 418. – № 6898. – P. 671 – 677.
2. Zhang Z.S. et al. Effects of nitrogen fertilizer sources and tillage practices on greenhouse gas emissions in paddy fields of central China // *Atmospheric Environment*. Pergamon. – 2016. – Vol. 144. – P. 274 – 281.
3. Borges R. et al. Mechanochemical conversion of chrysotile/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mixtures into potential sustainable and environmentally friendly slow-release fertilizers // *Journal of Environmental Management*. Academic Press. – 2018. – Vol. 206. – P. 962 – 970.
4. Fatimah I. et al. Methenamine-smectite clay as slow release fertiliser: Physicochemical and kinetics study // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – Vol. 56. – № 2016. – P. 1639 – 1644.
5. Rudmin M. et al. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer // *Applied Clay Science*. Elsevier, 2019. – Vol. 180. – P. 1 – 8.
6. Rudmin M. et al. Mechanochemical Preparation of Slow Release Fertilizer Based on Glauconite–Urea Complexes // *Minerals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2019. – Vol. 9. – № 507. – P. 1 – 10.
7. Rudmin M. et al. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 162. – P. 121 – 128.
8. Singla R., Alex T.C., Kumar R. On mechanical activation of glauconite: Physicochemical changes, alterations in cation exchange capacity and mechanisms // *Powder Technology*. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 360. – P. 337 – 351.

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КИРЗИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ СУГЛИНКОВ (ТУЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

**А.С. Иванова**

Научный руководитель старший преподаватель В.В. Каламыйцев  
Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова,  
г. Новочеркасск, Россия

Месторождение покровных кирпично-черепичных суглинков располагается в Тульской области, на территории Алексинского района. В 2,5 км на юго-восток от участка работ протекает р. Ока. Абсолютные отметки дневной поверхности колеблются от 180 до 220 м с общим понижением рельефа в юго-восточном направлении к р. Мышега и в южном в сторону р. Ока.

В геологическом строении месторождения принимают участие осадочные отложения каменноугольной, юрской, меловой и неогеновой системы, а также четвертичные образования, включающие в себя моренные, надморенные флювиогляциальные и озёрно-ледниковые отложения.