

В. В. МАТЫЧЕНКОВ, З. С. АБИШЕВА, Н. С. БЕКТУРГАНОВ, Е. А. БОЧАРНИКОВА

КРЕМНИЕВЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Рассмотрены вопросы использования кремниесодержащих отходов металлургической и химической промышленности в сельском хозяйстве, что позволит не только утилизировать многомиллионные отходы, но и получить дополнительную прибыль и решать проблемы по защите окружающей среды. На примере России и Казахстана дана оценка объема рынка кремниевых соединений этих стран, определены основные экономические показатели при использовании кремниесодержащих отходов в сельском хозяйстве. Установлены наиболее перспективные отходы металлургической и химической промышленности, которые могут быть использованы как в России, так и в Казахстане.

Переработка минерального сырья предприятиями цветной, черной металлургии, химической и энергетической промышленности на целевые элементы, в частности на цветные и черные металлы, фосфор и выработку электроэнергии, сопровождается образованием значительных количеств отходов (хвостов обогащения, шлаков, золы и так далее), под хранение которых отводятся значительные площади земель.

До сих пор считается, что наиболее перспективным способом использования отходов металлургической, химической, энергетической промышленности является применение их в качестве строительных материалов или для создания искусственных ландшафтов. Однако низкая цена строительных материалов (от 0,05 до 0,50 долларов США за тонну) и опасность загрязнения окружающей среды примесями тяжелых ме-

таллов, которые содержатся в отходах перерабатывающих предприятий, создают ряд препятствий. Определение экологической безопасности отходов, контроль, а также необходимая их очистка требуют намного больше средств, чем получаемая прибыль. Поэтому часто предприятию дешевле заплатить штраф и складировать отходы, чем организовывать их утилизацию. Даже в развитых странах доля утилизации отходов металлургии не превышает 10–30% [1].

Одним из основных элементов, содержащихся в отходах, является кремний. Содержание этого элемента, как видно из табл. 1, колеблется от 10 до 48 % или в пересчете на оксид кремния (SiO_2) от 20 до 99 %. Этот элемент составляет значительную часть сырья и добавляется в процессе переработки его на целевой элемент, например, в виде силиката кальция или кварцита.

Наличие кремния в отходах позволяет предложить альтернативный способ утилизации кремниесодержащих отходов в качестве удобрений.

Многолетний опыт использования кремневых удобрений на основе отходов металлургии в Японии, США, Южной Корее, Бразилии, а также длительные исследования в России, Великобритании, Германии и других странах показали, что кремневые удобрения представляют собой универсальными и высокоэффективными препаратами. Применение их является экологически чистой альтернативой для фунгицидов и пестицидов, способствует улучшению качества и повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Так, увеличивается содержание сахара в сахарном тростнике и сахарной свекле на 15–30%, в томатах, цитрусовых, плодах авокадо на 6–15 [11]. Количество витаминов увеличивает-

Таблица 1. Химический состав некоторых отходов промышленности, %

Тип отхода	Si	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Другие элементы	Лит. ссылка
Шлак металлургического комбината (Магнитогорский комбинат)	27,3	—	54	9,4	—	0,4	2,0	Cr_2O_3 0,25	[2]
Шлак черной металлургии (Череповец, Россия)	21,2-38,2		28,5-35,6	8,3-12,7	0,6-8,0	0,57-21,7	4,8-14,6	S 0,04-0,78	[3]
Шлак черной металлургии (г. Донецк, Украина)	45,5	—	—	—	—	—	—	C 4,6 H ₂ O 0,4	[4]
Шлак отражательной плавки (Магнитогорский комбинат)	31,3	—	5,5	4,3	—	47,8	7,5	Cu 0,13 S 0,6	[3]
Медный шлак (Воскресенский металлургический комбинат)	30-40	—	2-10	—	—	28-48	2-5	Cu 0,3-0,6 S 0,006-1,6	[3]
Электроплавильные шлаки (Воскресенский металлургический комбинат)	14,2-19,3	—	30,7-45,0	8,0-12,8	2,3-2,1	1,5-16,5	—	S 0,03-0,42	[3]
Шлак цветной металлургии (Воскресенский металлургический комбинат)	97	—	—	—	—	—	2,5	H ₂ O 0,5	[4]
Промышленная зола (Кливленд, США)	18,0-27,3	0,7-1,6	0,8-5,1	0,4-3,2	—	2,7-20,3	8,8-13,5	Ti 0,7-3	[5]
Электроплавильные шлаки (Теннесси, США)	22,0	0,1	33,0	0,3	0,2	—	—	—	[6]
Пылевая зола (Огайо, США)	19,6-27,1	0,02-3,5	0,01-17,7	0,5-6,1	—	0,8-28,9	1,1-14,4	Na 0,1-2,0 Ti 0-1,6	[5]
Шлак фосфорной промышленности (Теннесси, США)	19,3	0,4	29,6	0,3	0,02	0,49	3,66	P 1,76	[7]
Электроплавильные шлаки (США)	39,5	—	36,9	0,45	—	—	2,4	P 2,3	[8]
Высокотемпературный шлак (Тайвань)	14,8	—	30,2	0,6	—	0,8	17,1		[9]
Шлак черной металлургии (Япония)	12,1	—	28,6	3,6	0,8	0,8	—		[10]
Шлак черной металлургии (Япония)	9,4	1,7	17,9	4,2	7,7	2,1	—		[10]

ся на 5–10%, при этом содержание нитратов уменьшается. Особенno важно отметить, что внесение кремниевых удобрений повышает устойчивость растений к различным неблагоприятным условиям – низкой, высокой температуре, высокому содержанию солей в почвах, присутствию тяжелых металлов и т. д. [12]. В связи с этим внесение кремниевых удобрений позволяет снижать расходы поливных вод на 20–30% без снижения качества и количества получаемой продукции, а также использовать воды с повышенным содержанием солей [13].

В среднем урожайность основных сельскохозяйственных культур возрастает при внесении кремниевых удобрений на 10–25% [12]. При этом они повышают уровень плодородия обрабатываемых почв и эффективность других вносимых минеральных и органических удобрений. Так, усвоение фосфорных удобрений увеличивается на 40–60 %, азотных – на 20–40 %, калийных – на 10–30 %. В результате кремниевые удобрения позволяют снизить дозы вносимых традиционных удобрений [10, 13].

Расчеты экономического эффекта от применения кремниевых удобрений показали, что даже в условиях России эта величина достигает 10–30 долларов США с гектара в год без учета экономии традиционных удобрений и химических средств защиты растений. В связи с тем, что обычно время действия кремниевых удобрений на основе отходов предприятий оценивается в 3–4 года и вносятся они из расчета 2–4 т/га, рыночная стоимость кремниевых удобрений или

кремнийсодержащих почвенных мелиорантов может составить как минимум 10–40 долларов США за тонну.

Нами были разработаны специальные методологии определения возможности использования тех или иных кремнийсодержащих отходов промышленности в качестве кремниевых удобрений или почвенных мелиорантов. На первом этапе определяется содержание активного и потенциально активного кремния в исследуемых отходах. В табл. 2 сравниваются базовые характеристики наиболее распространенных кремниевых удобрений Японии, США и Южной Кореи (все на основе отходов промышленности) и некоторых отходов металлургической и фосфорной промышленности. Как видно, многие отходы металлургии могут быть использованы в качестве высокоэффективных кремниевых удобрений. Некоторые из них нуждаются в модернизации. Второй этап – определение специфических свойств того или иного отхода промышленности и базовых параметров его использования (дозы, сроки и способы внесения, время действия), а также экономического эффекта для сельскохозяйственных организаций.

Важным моментом является определение необходимых инвестиций для металлургического комбината или предприятия, которое намеревается войти в этот бизнес. Как показывает опыт США, если кремнийсодержащий отход не содержит тяжелых металлов, то измельчения и сортировки шлака по размерам бывает достаточно для начала продажи простых кремнийсодержащих

Таблица 2. Активный и потенциальный кремний в стандартных кремниевых удобрениях и исследуемых отходах промышленности

Кремнийсодержащие материалы	Стоимость, USD/тонна	Активный Si, мг/кг, водорастворимый		Pотенциальный Si, мг/кг кислоторастворимый
		1 день	4 дня	1 день
Песок	–	2-3	2-3	12-14
Японское кремниевое удобрение	120-300	150-170	200-230	1000-3500
Pro-sil (кремниевое удобрение, США)	30-50	8-16	20-40	850-1280
Calcium silicate regular (кремниевое удобрение, США)	30-50	8-20	30-50	1030-1360
Calcium silicate (кремниевое удобрение, Южная Корея)	70-100	80-130	200-230	700-1000
Шлак из Запорожья	0,5	10-14	40-50	900-1200
Фосфорный шлак (Казахстан)	3-6	190-200	460-500	640-700
Кек от переработки фосфорного шлака (Казахстан)	20-30	1150-1300	2200-2300	630-670
Модифицированный кек от переработки фосфорного шлака (Казахстан)	30-40	900-950	1300-1400	680-730
Аморфный диоксид кремния, полученный из фосфорного шлака (Казахстан)	600	120-140	250-260	350-360
Шлак никелевого комбината (Канада, Фалконбридж)	0,25	3-5	80-150 (?)	3000-3500

почвенных мелиорантов. При этом инвестиции минимальны, но необходимо провести грамотный маркетинг и рекламную компанию, которая должна сопровождаться распространением информации о кремниевых удобрений.

Проведение показательных экспериментов необходимо не только для демонстрации эффекта, но и для определения реальной стоимости полученного продукта. Таким образом, возврат инвестиций, которые большей частью будут направлены на адаптацию разработанной технологии, может произойти уже после 2–3 лет реализации проекта.

Если отход содержит высокое количество активного кремния, но вместе с тем загрязнен тяжелыми металлами, то возможна очистка таких отходов. Например, фирма Recmix проводит очистку металлургических шлаков с использованием флотации и магнитного разделения частиц. Материал, обогащенный металлами идет на переплавку, а очищенный шлак реализуется в качестве кремниевого удобрения (Pro-sil). Стоимость комбината для переработки указанного шлака таким способом составляет свыше 10 млн долларов США. Однако правильная организация производства позволяет получить прибыль как от утилизации отходов металлургии, продажи концентрата так и от продажи кремниевого удобрения. В результате окупаемость комплекса может осуществиться уже через 3–4 года.

Особенно важно в реализации таких проектов определение потенциального объема рынка сбыта кремниевых удобрений. Используя данные ФАО (Food and Agricultural Organization UN) по объему выращиваемой сельскохозяйственной продукции и наши данные по возможному использованию кремниевых удобрений на основе отходов промышленности, мы определили предполагаемый объем рынка и необходимость кремниевых удобрений для России и Казахстана (табл. 3).

Предварительные подсчеты показали, что для России и Казахстана минимальный рынок кремниевых удобрений на основе отходов промышленности составляет около 33 и 10 млн т ежегодно. При цене от 10 до 40 долларов США за тонну объем рынка для сельского хозяйства полевых культур составляет минимум от 330 до 1320 млн долларов США для России и от 100 до 400 млн долларов США для Казахстана. С учес-

Таблица 3. Предварительная оценка объема рынка кремниевых удобрений

Культура	Площадь, тыс. га	Потребность в кремниевых удобрениях, тыс. т	
		минимально	максимально
<i>Россия</i>			
Картофель	3335	2668	10005
Клубника	11	8,8	33
Кукуруза	566	452,8	1698
Овес	4073	3258,4	12219
Подсолнечник	6	4,8	18
Пшеница	20920	16736	62760
Рис	169	135,2	507
Рожь	3403	2722,4	10209
Сахарная свекла	781	624,8	2343
Томаты	142	113,6	426
Фрукты	841,7	673,36	2525,1
Ячмень	7721	6176,8	23163
Всего	41968,7	33574,96	125906,1
<i>Казахстан</i>			
Виноград	11	8,8	33
Картофель	166	132,8	498
Клубника	2,5	2	7,5
Кукуруза	100	80	300
Овес	150	120	450
Подсолнечник	63	50,4	189
Пшеница	10500	8400	31500
Рис	73	58,4	219
Рожь	1800	1440	5400
Сахарная свекла	21	16,8	63
Томаты	25	20	75
Хлопок	205	164	615
Всего	13116,5	10493,2	39349,5

том возможности использования кремниевых почвенных мелиорантов для восстановления загрязненных и деградированных территорий, а также тенденции отказа от традиционных средств защиты растений (фунгицидов, инсектицидов), возможности повышения эффективности традиционных удобрений при совместном использовании с кремниевыми добавками реальный объем рынка увеличивается минимум в 2–2,5 раза при постоянном его расширении. Таким образом, рынок кремниевых препаратов на основе отходов металлургии для сельского хозяйства и природоохранных работ составляет для России минимум 60–100 млн т и объем до 1–2,5 млрд долларов США в год, для Казахстана – 25 млн т и до 1 млрд долларов США в год.

Основной движущей силой в создании нового рынка кремниевых удобрений как в России, так и в Казахстане должны стать предприятия металлургической и химической промышленно-

сти совместно с научными организациями и специалистами в области биогеохимии кремния. Предприятия имеют в своем распоряжении миллионы тонн кремнийсодержащих соединений и владеют всей необходимой структурой (переработка, транспорт). Технологии по адаптации и применению кремниевых удобрений и почвенных мелиорантов разработаны и уже успешно работают в ряде стран.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ К-925.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотузова Г.В. Принципы и методы почвенного химического мониторинга. М.: Изд-во МГУ, 1988. 184 с.
2. Шугаров Ю.А., Государева З.И., Жуков С.Н. Агрономическая эффективность отвальных шлаков // Химия в сельском хозяйстве. 1986. № 8. С. 41-43.
3. Черепанов К.А., Черныш Г.И., Динельт В.М., Сухарев Ю.И. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии. М., 1994. 224 с.
4. Матыченков В.В. Аморфный оксид кремния в дерново-подзолистой почве и его влияние на растения: Автoref. канд. дис. М.: МГУ, 1990. 26 с.
5. Korsak R. F. Utilization of coal combustion by-products in agriculture and horticulture. In Agriculture Utilization of urban and industrial by-products. ed. Karlen D.L., Wright R.J., Kemper W.O. Proceed. Sump. sponsored by Division S-6 and S-7 of the Science Soc. Am. and A-5 of the Am. Soc. Agron in Cincinnati, Ohio, 7-12 Nov., 1993. ASA Special Publication Number 58, 1995. P. 107-130.
6. Snyder G.H., Jones D.B., Gascho G. Silicon fertilization of rice on Everglades histosols // J. Soil Sci. Soc. Am. 1986. V. 50. P. 1259-1263.
7. Anderson D.L., Snyder G.H., Martin F.G. Muti-year response of sugarcane to calcium silicate slag on Everglades Histosols // Agron J. 1991. 83:870-874.
8. Ayres A.S. Calcium silicate slag as a growth stimulator for sugarcane on low silicon soils // Soil Sci. 1966. V. 101, N 3. P. 216-227.
9. Lian S. Silica fertilization of rice. In The Tertility of Paddy Soils and Fertilizer Application for Rice. Food Fert. Tech. Centr., Taipei. Taiwan, 1976. P. 197-220.
10. Takijima Y.H., Wijayaratna M.S., Soneviratne C.J. Nutrient deficiency and physiological disease of lowland rice in Ceylon. 3. Effect of silicate fertilizers and dolomite for increasing rice yield. Soil Sci. Plant Nutr. 1970. V. 16. P. 11-16.
11. Matichenkov V.V., Bocharkova E.A. Si in horticultural industry. In Dris R, Jain S.M. (ed). Plant Mineral Nutrition and Pesticide management. 2004. V. 2. P. 217-228.
12. Ma J.F., Takahashi E. Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan, Elsevier Science, Amsterdam, 2002. 281 p.
13. Matichenkov V.V., Bocharkova E.A., Kosobukhov A.A. Using Si fertilizers and soil amendments for reducing irrigation water application rate. In conference papers, Water Middle East, 2nd International Exhibition and Conference for Water Technology, 13-15 September 2004, Bahrain. P. 441-451.

Резюме

Металлургиялық және химиялық өндірістердің құрамында кремний бар қалдықтарын ауыл шаруашылығында және қоршаған ортаны корғауда пайдалану көп миллионданған қалдықтардың көдеге асырумен қатар қосымша пайда табуга мүмкіндік береді. Құрамында кремний бар қалдықтардың көзінен пайдалануда негізгі қызыншылық жасалған технологиялар жайлы ақпараттың тапшылығы мен бұл саладагы мамандардың жоктығы. Ресейді және Қазақстанды мысалға ала отырып, бұл елдердегі кремнийлі қосылыстар нарығының көлеміне баға берілген, ауыл шаруашылығында құрамында кремний бар қалдықтардың пайдалану көзіндегі негізгі экономикалық көрсеткіштер анықталған. Металлургиялық және химиялық өндірістердің құрамында кремний бар қалдықтарының Ресейде де, Қазақстанда да пайдалануға болатын ең келешегі зор қатары анықталған. Өзіндік көрсеткіштері бойынша Ресейдің және Қазақстанның кейбір қалжықтары АҚШ пен Жапонияның кремнийлі тыңайтқыштарымен салыстырылған.

Summary

Using of silicon-rich by-products from metallurgical and chemical industries in the agriculture and for environment protection will allow not only to utilize a multimillion tons waste, but also to obtain the additional profit. The main problem for wide practical implication of Silicon fertilizers is scarce information about this type of fertilizer and critical deficiency of the specialists in this area. The basic economic parameters for using of Si fertilizers in Russia and Kazakhstan were evaluated and market of Si fertilizers was determined. Some Si-rich industrial by-products from Russia and Kazakhstan were selected and investigated. Several types of Si-rich industrial by-products were compared with standard Si fertilizers from USA and Japan using of the elaborated methodology.

Институт фундаментальных биологических проблем РАН, г. Пущино, Россия;

Институт металлургии и обогащения,
г. Алматы, Казахстан;

Институт физико-химических
и биологических проблем почвоведения РАН,
г. Пущино, Россия

Поступила

23.12.05г.