

УДК 631.6:631.445.53:631.821.2

С. А. Манжина

Российский научно-исследовательский институт проблем мелиорации, Новочеркасск,
Российская Федерация

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО МЕЛИОРАНТА ИЗ КРУПНОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЧВ СОДОВОГО ЗАСОЛЕНИЯ

Цель исследования – рассмотрение возможности применения в качестве мелиоранта почв содового засоления разбавленной серной кислоты, полученной из отходящих газов процесса сжигания углей Восточного Донбасса и отходов их обогащения. В качестве основного технологического процесса принята схема двойного контактирования. Для модельного опыта использовались лугово-черноземные почвы, характеризующиеся высокой щелочностью: в слое 0–100 см 8,44 ммоль (экв.)/100 г почвы. В образцы, отобранные из верхнего горизонта, была внесена разбавленная до 1%-го раствора опытная партия серной кислоты в половинном, полном и полуторном размере от расчетно-установленной дозы. Норму воды для разбавления полученной серной кислоты определяли по формуле В. Р. Волобуева. В технологическом процессе получения серной кислоты использовались два вида полиоксидных катализаторов. В результате получен сернокислый мелиорант следующего состава: 1) на катализаторе из пыли кислородно-факельной плавки (КФП): 93,8 % – сульфат-иона, 1,71 % – оксида железа (III), 0,4 % – оксида фосфора (V), 0,025 % – меди, 0,035 % – цинка; 2) на катализаторе из огарка шихты, содержащей четыре части углистого колчедана и одну часть безводного сульфата железа: 91,8 % – сульфат-иона, 4,5 % – оксида железа (III), 1,4 % – оксида фосфора (V), 0,06 % – меди, 0,02 % – цинка, 0,06 % – марганца, 0,08 % – магния. Исходя из экологических параметров, для модельного опыта был выбран мелиорант, полученный на катализаторе из пыли КФП. Установлено, что при его внесении в расчетных дозах содержание примесей компонентов катализатора, в частности, меди и цинка в почве не будет превышать предельно допустимые концентрации. В процессе проведения модельного опыта выяснено, что наибольший эффект этот мелиорант дает при его внесении в расчетной и полуторной дозах: высокая щелочность в этих вариантах была устранена полностью; при половинной дозе почвы стали относиться к категории слабощелочных.

Ключевые слова: засоленные почвы, содовое засоление, сернокислотный мелиорант, катализатор, углистый колчедан, одноводный сульфат железа, пыль кислородно-факельной плавки.

S. A. Manzhina

Russian Scientific Research Institute of Land Improvement Problems, Novocherkassk,
Russian Federation

PRODUCTION AND APPLICATION OF SULFURIC AMELIORANT FROM LARGE-TONNAGE WASTE FOR SODIUM-CARBONATE SALINIZATION SOILS IMPROVEMENT

The aim of research is to study the application possibility of diluted sulfuric acid obtained from coal burning exhaust gases of Eastern Donbas and their tailings as an ameliorant to soils of sodium-carbonate salinization. The scheme of dual contact was adopted as a general technological process. Meadow chernozem soils characterized by high alkalinity: in the

layer 0–100 cm, 8.44 mmol (eq.)/100 g soil were used for model experiment. A pilot batch of sulfuric acid diluted to 1 % solution in half, full and one-and-a-half dimension from predicted established dose was introduced in samples collected from the upper horizon. Water quantity to dilute sulfuric acid was determined by V. R. Volobuev formula. Two types of polyoxide catalysts were used in technological process of sulfuric acid. The result sulfurous ameliorant composition is the following: 1) on the catalyst from oxygen flare casting dust (CFR): 93.8 % – ion sulfate, 1.71 % – ferrous oxide (III), 0.4 % – phosphorus oxide (V), 0.025 % – copper, 0.035 % – zinc; 2) on the catalyst from furnace charge cinder containing four parts of coal pyrite and one part of dry ferric sulfate: 91.8 % – sulfate ion, 4.5 % – ferrous oxide (III), 1.4 % – phosphorus oxide (V) 0.06 % – copper, 0.02 % – zinc, 0.06 % – manganese, 0.08 % – magnesium. On the basis of environmental parameters, an ameliorant obtained on the catalyst of the CFP dust was selected for a model experiment. It has been stated that with its application in predicted doses the impurity content of catalyst components, in particular, copper and zinc will not exceed the maximum allowable concentration in soil. In the course of model experiment it has been found out that this ameliorant gives the greatest effect with its application in a predicted and one and a half doses: high alkalinity in these cases has been completely eliminated; at half the dose the soils began to be classified as slightly alkaline.

Keywords: saline soils, salinity soda, sulfuric acid ameliorant, catalyst, coal pyrite, monohydrate ferrous sulphate, oxygen flare casting dust.

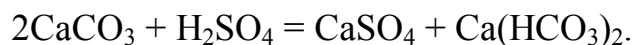
Введение. В силу природно-климатических условий Российской Федерации на большей части сельскохозяйственных территорий получение стабильно высоких урожаев невозможно без применения орошения. Однако, несмотря на положительный эффект в части повышения урожайности культур, гидротехническая мелиорация имеет и ряд побочных действий. В России, по данным Кадастра (2012 г.), порядка 9 % почв орошается водами с минерализацией более 1 г/дм³, из них 6 % – с концентрацией 1–2 г/л, 3 % – более 2 г/дм³. Распределяются такие угодья крайне неравномерно. Так, на восемь самых востребованных по почвенно-климатическим показателям субъектов РФ (Ростовская область, Краснодарский и Ставропольский края, Калмыкия и т. д.) приходится около 90 % всего объема неблагоприятных по качеству оросительных вод. К примеру, в Калмыкии на долю угодий, орошаемых неблагоприятными по солевому составу водами, приходится 50 % поливных земель, в Ростовской области – 40 %, а в других субъектах ЮФО и СКФО – в пределах 10–23 %.

Известно, что в Ростовской области в силу имеющихся объективных причин с самого начала развития орошения сложилась практика примене-

ния слабоминерализованных вод. Одной из первых систем, запроектированных с использованием слабоминерализованных оросительных вод, была Азовская оросительная система, введенная в эксплуатацию в 1952 г., которая питается из Веселовского водохранилища. Площадь орошения – 20,032 тыс. га. Из этого же водохранилища идет забор в Веселовскую ОС (площадь орошения – 0,200 тыс. га), Манычскую-1 ОС (площадь орошения – 7,784 тыс. га), Манычскую-2 ОС (площадь орошения – 3,027 тыс. га), Черноградскую ОС (площадь орошения – 0,992 тыс. га). Минерализация вод в Веселовском водохранилище в разные годы его эксплуатации колебалась от 1,1 до 2,5 г/дм³. Соответственно, только из этого водохранилища минерализованная вода через системы орошения ежегодно поступала на 32 тыс. га плодородных земель области. Сам процесс орошения, по мнению ряда авторов, даже водой благоприятного солевого состава может приводить к засолению земель, осолонцеванию, увеличению поглощенного натрия и уменьшению содержания карбонатов, вымыванию илистой фракции, утрате почвами структуры [1–6]. Выход натрия из ППК черноземов, орошаемых водами различной минерализации, сопровождается резким возрастанием щелочности почвенного раствора и образованием соды, создавая самый неблагоприятный тип засоления – содовый [5–9]. В соответствии с данными, собранными почвенным институтом им. В. В. Докучаева по четырем федеральным округам Европейской части России (Южному, Центральному, Приволжскому и Северо-Западному), общая площадь почв, засоленных в метровом от поверхности слое, составляет по среднему показателю их процентного участия в контуре 23,3 млн га, а по максимальному – 27,7 млн га [10]. Существует мнение, что засоление необходимо рассматривать как необратимое нарушение среды, исключающее самовосстановление и требующее обязательного проведения восстановительных мероприятий [11]. Соответственно, разработка мероприятий по ослаблению и устранению процессов и последствий содонакопления в почвах является актуаль-

ной как в настоящий момент, так и на перспективу.

В нашей стране и за рубежом имеется большой опыт применения различных видов мелиораций для улучшения солевого состава земель [3, 12–17]. С этих позиций хорошо себя зарекомендовал способ мелиорации почв с преобладанием в их составе ионного комплекса Na^+ и HCO_3^- , основанный на внесении в них минеральных кислот (чаще всего серной) для нейтрализации щелочности и выравнивания дисбаланса солей [12, 14, 15]. При действии минеральных кислот вследствие разложения карбонатов кальция и магния в почвенной среде образуются подвижные соединения кальция, способные вытеснить обменный натрий из поглощающего комплекса почв [14]:



Причем образовавшийся тонкодисперсный гипс имеет большую реакционную способность. В процессе разложения непосредственно карбонатов кальция и магния выделяется угольная кислота, часть которой поглощается промывной водой, что повышает растворимость карбонатов, а часть улетучивается в атмосферу.

Однако при средней стоимости технической серной кислоты 24 руб. за 1 кг (данные Росстата за 2016 г.) и при норме мелиоранта (в пересчете на техническую серную кислоту) в среднем 10–20 т/га только на ее закупку потребуются сотни тысяч рублей (даже если мелиорацию проводить дифференцированно).

С учетом экологической напряженности нашего региона, связанной с добычей и складированием углепородных отвалов и отходов обогащения углей, экологических платежей, деградации и отчуждения столь востребованных в густонаселенной области земель вырисовывается рентабельность получения обогащенного удобрительными микрокомпонентами сернокислотного мелиоранта на основе различных серосодержащих крупнотоннаж-

ных отходов. Тем более, что организацию такого производства можно провести в рамках целевых программ: экологического оздоровления субъекта и поддержки малого и среднего бизнеса.

Цель исследования – изучить возможности применения сернокислотного мелиоранта, полученного из отходов угольной энергетики для мелиорации земель содового засоления.

Материалы и методы. В рамках поставленной задачи нами была изучена возможность использования для мелиорации земель, содержащих в солевом составе соду, модельной серной кислоты, производить которую планируется из содержащих серу крупнотоннажных отходов, таких как углистый колчедан (УК) и отходящие газы крупной электростанции, работающей на угольном топливе.

В качестве основной технологической схемы для производства сернокислотного мелиоранта была принята схема двойного контактирования, традиционно применяемая в сернокислотном производстве [18–21].

В технологическом процессе окисления SO_2 в SO_3 на первой стадии конверсии использовались полиоксидные катализаторы, которые были получены из отходов, требующих утилизации: пыль кислородно-факельной плавки (КФП) и огарок обжига УК с одноводным сульфатом железа ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – сырьевая основа для производства серной кислоты в рассматриваемом варианте.

Для приготовления катализатора на основе пыли КФП в качестве цементирующей добавки использовалась ортофосфорная кислота [21], которая, взаимодействуя с оксидами металлов, образует фосфаты, обладающие высокой механической прочностью, что обеспечивает катализатору требуемое сопротивление уносу (уменьшает истираемость).

В дальнейшем нами были проведены исследования по подбору эффективной дозы опытной партии сернокислотного мелиоранта.

Отбор почвенных проб для модельного опыта осуществлялся на тер-

ритории Веселовского района Ростовской области в долине р. Маныч на ее первой надпойменной террасе, недалеко от хутора Красный Кут и поселка Веселый. Почвы исследуемого района лугово-черноземные на древнеаллювиальных и аллювиальных глинистых и тяжелосуглинистых отложениях с содержанием гумуса 3,78 %. Содержание карбонатов кальция в верхнем горизонте составляет 0,8–1,0 %, резко увеличивается по профилю, начиная с глубины 75 см, и на глубине 145 см достигает 12,5 %, после чего на четверть снижается в последующих полутора метрах. Химизм засоления почв по соотношению катионов [ммоль (+)/100 г почвы] – натриевый.

Лабораторные исследования проводились в пятикратной повторности методом смешанного образца по слоям. При этом полученные образцы весом около 1 кг из каждого генетического горизонта были измельчены и просеяны сквозь сито с отверстиями 2 мм, а затем заключены в металлическую оболочку в виде монолита. В нижней части каждого лабораторного (вегетационного) сосуда был устроен дренаж из насыпного гравия, предотвращающего фильтрацию большого количества почвенных частиц, с отводной трубкой для отбора фильтрата.

В подготовленную почву при тщательном перемешивании вносили опытную партию сернокислого мелиоранта (полученного с применением катализатора на основе пыли КФП) в виде 1%-го раствора.

Расчетная норма мелиоранта определялась с учетом полной нейтрализации щелочности и вытеснения поглощенного натрия из ППК и в соответствии с рекомендациями [4] по формуле В. П. Бобкова. Расчет производился для мелиорации слоя солонца в 60 см из соображений максимальной нейтрализации содового засоления:

$$DM = \frac{B \cdot [(Na - 0,05E) + (S - M)] \cdot h \cdot d \cdot 100}{P},$$

где DM – норма мелиоранта, т/га;

B – количество применяемого химического мелиоранта, г, соответст-

вующее 1 мг-экв. (для $H_2SO_4 = 0,049$);

Na – содержание поглощенного натрия, ммоль (экв.)/100 г почвы;

0,05 – доля неактивного натрия;

E – емкость поглощения или сумма обменных катионов, ммоль (экв.)/100 г почвы;

S – сумма $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ в водной вытяжке, ммоль (экв.)/100 г почвы;

M – сумма $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ в водной вытяжке, ммоль (экв.)/100 г почвы;

h – мощность мелиорируемого слоя, см;

d – плотность сложения почвы в расчетном слое, т/м³;

P – процентное содержание химмелиоранта.

$$DM = \frac{0,049 \cdot [(4,44 - 0,05 \cdot 12,4) + (2,3 - 0,56)] \cdot 60 \cdot 1,40 \cdot 100}{93,8} \approx 24 \text{ т/га.}$$

Слои почвы 0–15, 15–30 см были предварительно подсушены до влажности 6 % массы сухой почвы в целях повышения скорости фильтрации. Физические свойства почв не изучались вследствие нарушения целостности монолитов при заборе и транспортировке.

В образцы, отобранные из верхнего горизонта, была внесена расчетная норма мелиоранта в размере 0,5, 1,0 и 1,5 ДМ, что в пересчете на вегетационные сосуды размером 25 × 25 см составило 75, 150 и 226 г соответственно. Норму воды для разбавления полученной серной кислоты определяли по формуле В. Р. Волобуева, щелочность рассчитывали по Б. А. Зимовцу, коэффициент содопроявления – по Е. В. Просолову [22, 23].

Результаты и обсуждения. Известно, что в технологическом процессе некоторое количество катализатора попадает в синтезированный продукт за счет его истираемости. Поэтому при оценке возможности использования того или иного вида катализатора для получения веществ, применяемых в сельском хозяйстве, целесообразно оценивать токсичность их компонентов. Анализ элементного состава пыли КФП, проведенный

рентгеноспектральным методом (таблица 1), указывает на содержание в ней некоторых весьма полезных для развития растений добавок (K, S, Zn, Cu, Mn, Fe), которые при производстве мелиоративной серной кислоты и ее солей (удобрений) обогатят конечный продукт полезными макро- и микроэлементами. Железо, входящее в состав пыли, будет оказывать дополнительное мелиорирующее действие (в виде сульфата), так как обладает коагулирующей способностью.

Таблица 1 – Элементный состав пыли КФП

Элемент	Cu	Fe	Zn	K	Na	Al	Si	S
Массовая доля, %	29,0	26,0	4,0	1,5	1,0	1,0	1,0	12,0

Для повышения активности катализатора его подвергали предварительной прокалке в течение 3 ч при температуре 700–750 °С. Это способствовало переводу содержащихся в пыли КФП относительно малоактивных окислителей, оксидов железа (II) и меди (I) в ионы с более высокой степенью окисленности, т. е. Fe^{3+} и Cu^{2+} , что, в свою очередь, позволяет довести степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии данного вида катализатора до 90 % [21].

Химический состав опытной партии этого катализатора позволяет прогнозировать попадание его элементов в продукционную кислоту при 5%-ной истираемости за один месяц в количествах, не токсичных для бионтов почвы и растений (таблицы 2 и 3).

Таблица 2 – Содержание химических веществ опытной партии катализаторов и сернокислотного мелиоранта

Наименование показателя	Fe_2O_3	P_2O_5	Cu	Zn	Mn	Mg	Примечание
Пыль КФП							
Катализатор	34,20	7,80	26,16	5,10	–	–	18,9 – Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , K_2O
Кислота	1,710	0,400	0,025	0,035	–	–	93,8 – SO_4^{2-}
Огарок шихты (20 % $FeSO_4 \cdot H_2O$ + 80 % УК)							
Катализатор	48,3	15,3	0,7	0,2	0,6	0,8	Остальное – SiO_2
Кислота	4,50	1,40	0,06	0,02	0,06	0,08	91,8 – SO_4^{2-}

В %

Таблица 3 – Оценка экологической опасности серноокислотного мелиоранта, полученного из отходов угольной энергетики с применением полиоксидных катализаторов

Показатель	Zn (I)	Cu (II)	Mn (III)
Кислота, полученная на катализаторе:			
- на основе пыли КФП, кг/т	0,35	0,25	–
мг/кг	350	250	–
- при внесении 24 т/га, кг/га	8,4	6,0	–
мг/кг ¹ почвы	1,958	1,399	–
- на основе шихты (20 % FeSO ₄ ·H ₂ O + 80 % УК), кг/т	0,18	0,67	0,55
мг/кг	180	670	550
- при внесении 24 т/га, кг/га	4,32	16,08	13,2
мг/кг ¹ почвы	1,007	3,748	3,077
ПДК _{подвижн. формы} , мг/кг почвы	23	3	700 ²

Примечание – ¹ – Расчет произведен при плотности почвы 1,40 т/м³ при глубине расчетного слоя 30 см. ² – Приведен показатель для черноземов.

Второй катализатор, исследуемый нами, был получен из так называемого отхода, образованного после обжига сырьевой смеси из УК и одноводного сульфата железа (в соотношении 4 : 1) в процессе получения серноокислотного мелиоранта. После обжига образуется огарок. Анализ полученных данных показывает, что огарок УК содержит довольно большое количество оксида меди (15–19 кг/т в зависимости от содержания в нем серы) и цинка (около 4 кг/т). В остатке от прокаливания одноводного сульфата железа, помимо Fe₂O₃ (железосодержащее удобрение), присутствуют оксиды фосфора (около 0,7 кг/т), магния (около 1,4 кг/т) и кальция (8,5 кг/т). Учитывая, что в исследуемых огарках обнаружены в достаточных количествах оксиды металлов с переменной валентностью, такие как железо, медь и марганец, было сделано заключение о достаточной каталитической активности послеобжиговой смеси.

При оценке экологической опасности применяемых в земледелии мелиорантов и удобрений в первую очередь учитывают присутствие элементов, относимых к I и II классам токсичности [24]. По полученным нами данным в продукционной серной кислоте будет содержаться два элемента, проявляющих токсичность в определенных количествах, такие как цинк и медь, как видно из таблицы 3. В связи с рассмотрением применения фи-

зиологически кислого мелиоранта, либо полученного на его основе азотного удобрения – сульфата аммония одновременно нами был учтен и элемент III класса токсичности – марганец.

Проведенный анализ экологических характеристик полученного сернокислого мелиоранта, представленный в таблице 3, позволяет сделать вывод об отсутствии эффекта биотоксичности после его применения в случае использования в качестве катализатора шихты, сделанной из пыли КФП.

В случае применения сернокислотного мелиоранта, полученного в процессе окисления SO_2 до SO_3 на катализаторе из огарка шихты, содержащей 80 % УК и 20 % одноводного сульфата железа, количество меди, вносимое с кислотой, превышает ПДК для подвижных форм на 25 %, что может быть нейтрализовано либо в процессе последующей промывки почв, либо за счет уменьшения процентного содержания УК в огарке – основного источника меди и цинка (рисунок 1). Но если подходить с других позиций, то на основании данных анализов и наблюдений за состоянием растений (M. Sillanpaa, 1982) удалось установить, что содержание меди в почве в пределах $< 0,8\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$ указывает на ее дефицит, а в пределах более $17\text{--}25 \text{ мг/дм}^3$ – на ее избыток [25]. Переведем полученное нами значение меди при внесении расчетной дозы сернокислотного мелиоранта, произведенного с применением полиоксидного катализатора на основе шихты сырьевой смеси, в указанную размерность и получим показатель $5,354 \text{ мг/дм}^3$, который значительно ниже критических величин содержания этого металла в почвах. Здесь также стоит отметить, что при нахождении тяжелых металлов в почвах со щелочным диапазоном pH их подвижность и биодоступность весьма незначительны [26].

С учетом экологической оценки опытных партий мелиоранта для дальнейших исследований была взята серная кислота, полученная с применением катализатора на основе пыли КФП. При испытании исследуемого образца в лабораторных условиях были достигнуты следующие

результаты: после кислования наряду с увеличением кальция отмечается и некоторое увеличение магния. Наибольшее увеличение кальция и уменьшение натрия в солевом составе наблюдается в варианте с полуторной нормой дозы мелиоранта (таблица 4).

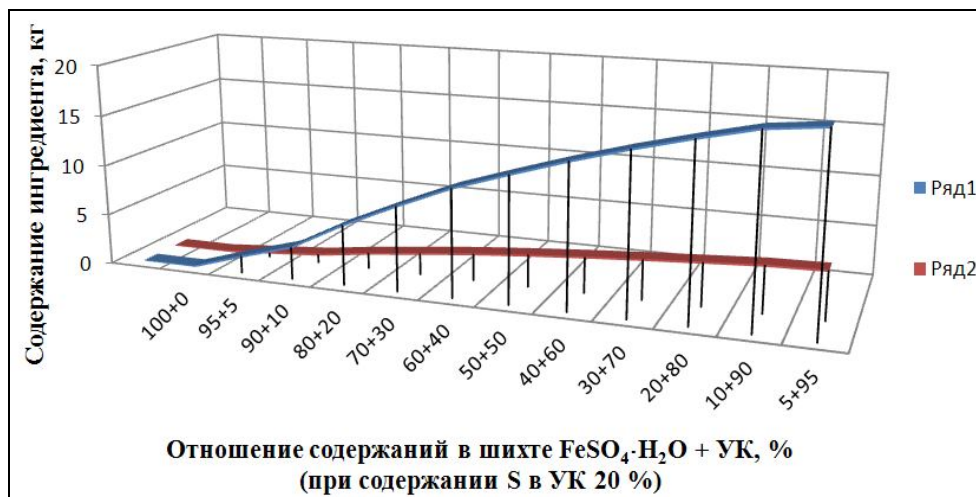


Рисунок 1 – Изменение содержания оксидов меди (ряд 1) и цинка (ряд 2) в серной кислоте в зависимости от отношения $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и УК в шихте

Таблица 4 – Солевой состав водной вытяжки до и после мелиорации

Глубина, см	Катион			Анион				Щелочность, ммоль (экв.)/100 г почвы	Коэффициент содопроявления K_c^1
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-		
	ммоль (экв.)/100 г почвы %								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
До мелиорации									
0–15	<u>0,26</u> 0,005	<u>0,30</u> 0,004	<u>4,44</u> 0,102	<u>0,40</u> 0,012	<u>1,90</u> 0,116	<u>1,60</u> 0,077	<u>1,10</u> 0,039	4,08	3,39
15–30	<u>0,24</u> 0,005	<u>0,23</u> 0,003	<u>5,73</u> 0,132	<u>1,10</u> 0,033	<u>2,00</u> 0,122	<u>1,30</u> 0,062	<u>1,80</u> 0,064	5,72	4,26
30–45	<u>0,24</u> 0,005	<u>0,14</u> 0,002	<u>5,93</u> 0,136	<u>1,75</u> 0,053	<u>2,15</u> 0,131	<u>1,15</u> 0,055	<u>1,26</u> 0,045	7,32	5,66
45–60	<u>0,23</u> 0,005	<u>0,14</u> 0,002	<u>7,64</u> 0,176	<u>2,15</u> 0,065	<u>2,45</u> 0,150	<u>0,82</u> 0,039	<u>2,56</u> 0,092	8,74	6,62
0–100	–	–	–	–	–	–	–	8,44	6,71
После внесения мелиоранта в количестве 0,5 ДМ = 12 т/га и промывки									
0–15	<u>0,84</u> 0,017	<u>0,82</u> 0,010	<u>2,81</u> 0,065	<u>0,30</u> 0,009	<u>0,95</u> 0,058	<u>2,45</u> 0,118	<u>0,77</u> 0,027	0,82	0,57
15–30	<u>0,80</u> 0,016	<u>0,70</u> 0,009	<u>3,20</u> 0,074	<u>0,73</u> 0,022	<u>1,28</u> 0,078	<u>1,74</u> 0,084	<u>0,95</u> 0,034	2,42	0,85
30–45	<u>0,72</u> 0,014	<u>0,61</u> 0,007	<u>4,47</u> 0,103	<u>1,62</u> 0,049	<u>1,83</u> 0,112	<u>1,33</u> 0,064	<u>1,02</u> 0,036	5,46	1,38

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
45–60	<u>0,75</u> 0,015	<u>0,67</u> 0,008	<u>4,88</u> 0,112	<u>1,97</u> 0,059	<u>2,04</u> 0,124	<u>1,19</u> 0,057	<u>1,10</u> 0,039	6,52	1,44
0–100	–	–	–	–	–	–	–	4,83	1,18
После внесения мелиоранта в количестве ДМ = 24 т/га и промывки									
0–15	<u>0,95</u> 0,019	<u>0,70</u> 0,008	<u>1,85</u> 0,043	–	<u>0,80</u> 0,049	<u>1,93</u> 0,093	<u>0,77</u> 0,027	Ca ²⁺ > HCO ₃ ⁻	0,49
15–30	<u>0,90</u> 0,018	<u>0,70</u> 0,008	<u>2,01</u> 0,046	–	<u>1,10</u> 0,067	<u>1,80</u> 0,086	<u>0,71</u> 0,025	0,40	0,69
30–45	<u>1,03</u> 0,021	<u>0,62</u> 0,007	<u>2,45</u> 0,056	<u>0,05</u> 0,002	<u>1,22</u> 0,074	<u>1,83</u> 0,088	<u>1,00</u> 0,036	0,48	0,74
45–60	<u>1,05</u> 0,021	<u>0,70</u> 0,008	<u>2,86</u> 0,066	<u>0,45</u> 0,014	<u>1,52</u> 0,093	<u>1,54</u> 0,074	<u>1,13</u> 0,040	1,84	0,87
0–100	–	–	–	–	–	–	–	1,60	0,78
После внесения мелиоранта в количестве ДМ = 36 т/га и промывки									
0–15	<u>1,47</u> 0,029	<u>1,35</u> 0,017	<u>1,68</u> 0,039	–	<u>0,43</u> 0,026	<u>3,59</u> 0,172	<u>0,48</u> 0,017	Ca ²⁺ > HCO ₃ ⁻	0,15
15–30	<u>1,40</u> 0,028	<u>0,96</u> 0,012	<u>1,68</u> 0,039	–	<u>0,43</u> 0,026	<u>3,12</u> 0,150	<u>0,4</u> 0,017	Ca ²⁺ > HCO ₃ ⁻	0,18
30–45	<u>1,42</u> 0,028	<u>0,86</u> 0,011	<u>1,79</u> 0,041	–	<u>0,43</u> 0,026	<u>3,14</u> 0,150	<u>0,50</u> 0,018	Ca ²⁺ > HCO ₃ ⁻	0,19
45–60	<u>1,80</u> 0,036	<u>0,85</u> 0,010	<u>2,18</u> 0,050	–	<u>0,89</u> 0,054	<u>3,37</u> 0,162	<u>0,57</u> 0,020	Ca ²⁺ > HCO ₃ ⁻	0,34
0–100	–	–	–	–	–	–	–	0,72	0,37
Примечание – ¹ – Содовое засоление обнаруживается в почвах при условии, что K _c > 1.									

Щелочность, которая до мелиорации характеризовала почвы как сильнощелочные, была устранена полностью в вариантах с полной и полуторной дозах. При половинной дозе серной кислоты почвы стали относиться к категории слабощелочных. Содопроявление в корнеобитаемом слое 0–30 см почвы нейтрализуется уже при половинной дозе внесенного мелиоранта, а при полной и полуторной дозе исключается сама опасность возобновления содопроявления.

Наиболее перспективными в мелиоративном отношении являются варианты с внесением сернокислотного мелиоранта в расчетной и полуторной к расчетной дозах. Содержание микрокомпонентов катализатора не оказало отрицательного влияния на мелиоративную активность серной кислоты.

Выводы

1 Полученный сернокислотный мелиорант имеет следующий состав:

- на катализаторе из пыли КФП: 93,8 % – SO_4^{2-} ; 1,71 % – Fe_2O_3 ; 0,4 % – P_2O_5 ; 0,025 % – Cu; 0,035 % – Zn;

- на катализаторе из огарка шихты, содержащей четыре части УК и одну часть безводного сульфата железа: 91,8 % – SO_4^{2-} ; 4,5 % – Fe_2O_3 ; 1,4 % – P_2O_5 ; 0,06 % – Cu; 0,02 % – Zn; 0,06 % – Mn; 0,08 % – Mg.

2 В процессе экологической оценки полученных партий серной кислоты установлено, что мелиорант, произведенный на катализаторе из пыли КФП, полностью отвечает экологическим требованиям. При равнозначном использовании мелиоранта, полученного на катализаторе из шихты, состоящей из смеси: одна часть $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и четыре части УК, в почву будет внесено количество меди, на 25 % превышающее ПДК, что потребует дополнительных затрат на промывку почв.

3 Использование в качестве мелиоранта для почв с присутствием в солевом составе соды серной кислоты, полученной из крупнотоннажных отходов угольной энергетики, дало хорошие результаты по корректировке солевого дисбаланса почв. Так, щелочность, которая до мелиорации характеризовала почвы как сильнощелочные, была устранена полностью в вариантах с полной и полуторной дозах. При половинной дозе серной кислоты почвы стали относиться к категории слабощелочных. Содопроявление в корнеобитаемом слое 0–30 см почвы нейтрализуется уже при половинной дозе внесенного мелиоранта, а при полной и полуторной дозе исключается сама опасность возобновления содопроявления.

Список использованных источников

1 Гедройц, К. К. Солонцы, их происхождение, свойства и мелиорация / К. К. Гедройц. – М., 1955. – Т. 3. – 560 с.

2 Базилевич, Н. И. Геохимия почв содового засоления / Н. И. Базилевич. – М., 1965. – 350 с.

3 Новикова, А. В. Исследование засоленных и солонцовых почв: генезис, мелиорация, экология: избранные труды / А. В. Новикова. – Харьков: ННЦ «Институт почво-

ведения и агрохимии им. А. Н. Соколовского», 2009. – 760 с.

4 Руководство по контролю и регулированию почвенного плодородия орошаемых земель при их использовании / под ред. Н. С. Скуратова. – Новочеркасск, 2000. – 85 с.

5 Щедрин, В. Н. Теория и практика альтернативных видов орошения черноземов юга Европейской территории России: монография / В. Н. Щедрин, С. М. Васильев. – Новочеркасск: Лик, 2011. – 435 с.

6 Скуратов, Н. С. Использование и охрана орошаемых черноземов / Н. С. Скуратов, Л. М. Докучаева, О. Ю. Шалашова. – М.: ЦНТИ «Мелиоводинформ», 2001. – 246 с.

7 Деградация богарных и орошаемых черноземов под влиянием переувлажнения и их мелиорация: сб. науч. тр. / сост. Ф. Р. Зайдельман. – М.: АПР, 2012. – 212 с.

8 Крупеников, И. А. Черноземы. Возникновение, совершенство, трагедия деградации, пути охраны и возрождения / И. А. Крупеников. – Кишинев: Pontos, 2008. – 288 с.

9 Приходько, В. Е. Почвенные процессы на разных структурных уровнях организации и диагностика их изменений при орошении / В. Е. Приходько, Д. В. Манахов // Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение. – 2010. – № 2. – С. 8–17.

10 Оценка площадей засоленных почв на территории европейской части России (по электронной версии карты засоления почв масштаба 1:2,5 млн) / Н. Б. Хитров [и др.]. – Почвоведение. – 2006. – № 6. – С. 627–637.

11 Макаров, О. А. Экологическое нормирование качества окружающей среды и почв / О. А. Макаров; под общ. ред. С. А. Шобы, А. С. Яковлева, Н. Г. Рыбальского // Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель: науч. изд. – М.: НИИ-Природа, 2013. – С. 82–92.

12 Новикова, А. В. Засоленные почвы, их распространение в мире, окультуривание и вопросы экологии / А. В. Новикова; под ред. Д. Г. Тихоненко. – Харьков: ХНАУ, 2004. – 120 с.

13 Митриковский, А. Я. Применение различных мелиорантов для изменения водно-физических свойств солонцов сульфатно-содового засоления [Электронный ресурс] / А. Я. Митриковский, Л. Н. Скрипин, Ю. А. Козина. – Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-razlichnyh-meliorantov-dlya-izmeneniya-vodno-fizicheskikh-svoystv-solontsov-sulfatno-sodovogo-zasoleniya>.

14 Варнавский, М. С. Экологические аспекты мелиорации почв серной кислотой / М. С. Варнавский, Р. Г. Мелконян, О. А. Макаров // Вестник МНЭПУ. – 2014. – № 1. – С. 42–46.

15 Агабабян, В. Г. Мелиорация содовых солонцов солончаков серной кислотой / В. Г. Агабабян – М.: Республиканский Технологический центр, 1993. – 204 с.

16 Воропаева, З. И. Изменение свойств коркового солонца содового засоления при проведении однократной и повторной мелиорации фосфогипсом / З. И. Воропаева, И. А. Троценко, А. И. Парфенов // Почвоведение. – 2011. – № 3. – С. 346–357.

17 Воропаева, З. И. К обоснованию выбора экономически целесообразного метода расчета доз мелиорантов на солонцах с разным содержанием натрия / З. И. Воропаева // Почвоведение. – 2010. – № 1. – С. 106–115.

18 Лайко, А. В. Ресурсы, технологии и экологические аспекты применения местных удобрений и мелиорантов (на примере Ростовской области): монография / А. В. Лайко, С. А. Манжина, В. В. Денисов; Новочеркасское высшее военное командное училище связи (военный институт). – Новочеркасск: УПЦ «Набла» ЮРГТУ (НПИ), 2009. – 154 с.

19 Амелин, А. Г. Технология серной кислоты: учеб. пособие для вузов / А. Г. Амелин. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1983. – 360 с.

20 Саломатов, В. В. Природоохранные технологии на тепловых и атомных электростанциях / В. В. Саломатов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 853 с.

21 Манжина, С. А. Эколого-экономические аспекты получения и применения сернокислотного мелиоранта из крупнотоннажных промышленных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 06.01.02 / Манжина Светлана Александровна. – Новочеркасск, 2000. – 24 с.

22 Засоленные почвы России / отв. ред. Л. Л. Шишов, Е. И. Панкова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 854 с.

23 Паракшин, Ю. П. О классификации солонцов с дополнительным поверхностным увлажнением // Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы Всерос. с междунар. участием науч. конф. 6-го съезда Общества почвоведов им. В. В. Докучаева, г. Петрозаводск – Москва, 13–18 августа 2012 г. – М., 2012. – С. 451–452.

24 Кудряшова, С. Я. Контролируемые показатели почвенно-экологического мониторинга: учеб. пособие / С. Я. Кудряшова. – Новосибирск: Новосибирский ГТУ, 2003. – 93 с.

25 Sillanpaa, M. Micronutrients and nutrient status of soils: a global study: FAO soil bulletin / M. Sillanpaa. – Rome, 1982. – V. 48. – 444 p.

26 Глазовская, М. А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям: метод. пособие / М. А. Глазовская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. – 102 с.

References

1 Gedroyts K.K., 1955. *Solontsy, ikh proiskhozhdenie, svoystva i melioratsiya* [Alkaline soils, their origin, properties and land reclamation]. Moscow, v. 3, 560 p. (In Russian).

2 Bazilevich N.I., 1965. *Geokhimiya pochv sodovogo zasoleniya* [Geochemistry of sodium carbonate salinization]. Moscow, 350 p. (In Russian).

3 Novikova A.V., 2009. *Issledovanie zasolennykh i solontsovykh pochv: genesis, melioratsiya, ekologiya: izbrannye trudy* [Investigation of saline and alkaline soils: genesis, land reclamation, environment: selected works]. Kharkov, National Research Center “Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry by Sokolovsky”, 760 p. (In Russian).

4 Skuratov N.S., 2000. *Rukovodstvo po kontrolyu i regulirovaniyu pochvennogo plodorodiya oroshaemykh zemel pri ikh ispolzovanii* [Guidelines for Control and Regulation of Soil Fertility on Irrigated Lands while Using them]. Novocheckassk, 85 p. (In Russian).

5 Shchedrin V.N., Vasiliev S.M., 2011. *Teoriya i praktika alternativnykh vidov orosheniya chernozemov yuga evropeyskoy territorii Rossii: monografija* [Theory and practice of alternative types of chernozems irrigation in the south of European Russia: monograph]. Novocheckassk: Lick Publ., 435 p. (In Russian).

6 Skuratov N.S., Dokuchaeva L.M., Shalashova O.Yu., 2001. *Ispolzovanie i okhrana oroshaemykh chernozemov* [Application and protection of irrigated chernozems]. Moscow, Center of Scientific and Technical Information “Meliovodinform” Publ., 246 p. (In Russian).

7 Zaydelman F.P., 2012. *Degradatsiya bogarnykh i oroshaemykh chernozemov pod vliyaniem pereuvlazhneniya i ikh melioratsiya: sbornik nauchnykh trudov* [Degradation of rainfed and irrigated chernozem influenced by overmoisture and reclamation: proceedings]. Moscow, APR Publ., 212 p. (In Russian).

8 Krupenikov I.A., 2008. *Chernozemy. Vozniknovenie, sovershenstv, tragediya degradatsii, puti okhrany i vozrozhdeniya* [Chernozems. Origin, Perfection, Degradation Tragedy, Ways of Protection and Restoration]. Chisinau: Pontos Publ., 288 p. (In Russian).

9 Prikhodko V.Ye., Manahov D.V., 2010. *Pochvennye protsessy na raznykh strukturnykh urovnyakh organizatsii i diagnostika ikh izmeneniy pri oroshenii* [Soil processes on different structural levels of organization and diagnostics their changes by irrigation]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 17. Pochvovedenie* [Bull. of Moscow University. Ser. 17.

Soil Science], no. 2, pp. 8-17. (In Russian).

10 Khitrov N.B., 2006. *Otsenka ploshadey zasolennykh pochv na territorii evropeyskoy chasti Rossii* [Evaluation of the areas of saline soils in the European part of Russia on the basis of a digital map of soil salinization on a scale of 1: 2.5 M]. *Pochvovedenie* [Soil Studies], no. 6, pp. 627-637. (In Russian).

11 Makarov O.A., Shoba S.A., Yakovlev A.S., Rybalsky N.G., 2013. *Ekologicheskoe normirovanie kachestva okruzhayushchey sredy i pochv* [Environmental regulation of environmental quality and soils]. *Ekologicheskoe normirovanie i upravlenie kachestvom pochv i zemel: nauchnoe izdanie* [Environmental regulation and management of land and soil quality: scientific ed]. Moscow, NIA-Priroda Publ., pp. 82-92. (In Russian).

12 Novikova A.V., Tihonenko D.T., 2004. *Zasolennye pochvy, ikh rasprostranenie v mire, okultivirivanie i voprosy ekologii* [Saline soils, their distribution in the world, cultivation and environmental issues]. Kharkov: HNAU, 120 p. (In Russian).

13 Mitrikovsky A.Ya., Skripin L.N., Kozina Yu. A. *Primenenie razlichnykh meliorantov dlya izmeneniya vodno-fizicheskikh svoystv solontsov sulfatno-sodovogo zasoleniya* [Application of different ameliorants to change the hydrophysical properties of solonetz by sulfate-soda salinity], available: <http://cyber-leninka.ru/article/n/primenenie-razlichnyh-meliorantov-dlya-izmeneniya-vodno-fizicheskikh-svoystv-solontsov-sulfatno-sodovogo-zasoleniya>. (In Russian).

14 Varnavskiy M.S., Melkonyan M.S., Makarov O.A., 2014. *Ekologicheskie aspekty melioratsii pochv sernoy kislotoy* [Environmental aspects of land reclamation by sulfuric acid]. *Vestnik MNEPU* [Bulletin MNEPU], no. 1, pp. 42-46. (In Russian).

15 Agababyan V.G., 1993. *Melioratsiya sodovykh solontsov solonchakov sernoy kislotoy* [Reclamation of soda solonetz solonchaks by sulfuric acid]. Moscow, National Technology Center Publ., 204 p. (In Russian).

16 Voropaeva Z.I., Trotsenko I.A., Parfenov A.I., 2011. *Izmenenie svoystv korkovogo solontsa sodovogo zasoleniya pri provedenii odnokratnoy i povtorno melioratsii fosfogipsom* [Changes in the properties of a crusty solonetz with soda salinization after single and repeated amelioration with phosphogypsum]. *Pochvovedenie* [Soil Science], no. 3, pp. 346-357. (In Russian).

17 Voropaeva Z.I., 2010. *K obosnovaniyu vybora ekonomicheskogo metoda rascheta doz meliorantov na solontsakh s raznym soderszhaniem azota* [Choice justification of economically viable calculation method of meliorants doses for solonetz with different sodium content]. *Pochvovedenie* [Soil Science], no. 1, pp. 106-115. (In Russian).

18 Layko A.V., Manzhina S.A., Denisov V.V., 2009. *Resursy, technologii i ekologicheskie aspekty primeneniya mestnykh udobreniy i meliorantov (na primere Rostovskoy oblasti): monografija* [Resources, technologies and environmental aspects of application of local fertilizers and ameliorants (on the example of Rostov region): monograph] Novocherkassk Higher Military School of Communications (Military Institute). Novocherkassk, "Nabla" SRSTU (NPI) Publ., 154 p. (In Russian).

19 Amelin A.G., 1983. *Technologiya sernoy kisloty: uch. pos. dlya vuzov* [Technology of Sulfuric Acid: manual for higher schools]. 2nd ed., rev. Moscow, Chemistry Publ., 360 p. (In Russian).

20 Salomatov V.V., 2006. *Prirodookhrannye technologii na teplovykh i atomnykh elektrostantsiyach* [Environmental Technologies in Thermal and Nuclear Power Plants]. Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University Publ., 853 p. (In Russian).

21 Manzhina S.A., 2000. *Ekologo-ekonomicheskie aspekty polucheniya i primeneniya sernokislogo melioranta iz krupnotonnazhnykh promyshlennykh otkhodov. Avtoreferat diss. kand. tekhnich. nauk* [Environmental and economic aspects of production and application of sulfuric acid ameliorant from tonnage industrial waste: Abstract of cand. tehn. sciences]. Novocherkassk, 24 p. (In Russian).

22 Shishov L.L., Pankova Ye.I., 2006. *Solenye pochvy Rossii* [Saline Soils of Russia]. Moscow, Engineering Consulting Center “Akademkniga”, 854 p. (In Russian).

23 Parakshin Yu.P., 2012. *O klassifikatsii solontsov s dopolnitelnym poverkhnostnym uvlazhneniem* [On classification of solonchets with additional surface soil moisture]. *Pochvy Rossii: sovremennoe sostoyanie, perspektivy izucheniya i ispolzovaniya: materialy Vserossiyskogo s mezhdunarodnym uchastiem nauchnoy konferentsii 6 sezda Obshchestva pochvedovedov im. V. V. Doluchaeva* [Soils of Russia: current state and prospects of learning and application: Proc. of All-Russian scientific conference with international participation of the 6th Congress of Soil Scientists named after V. V. Dokuchaev, Petrozavodsk]. Moscow, pp. 451-452. (In Russian).

24 Kudryashova S.Ya., 2003. *Kontroliruemye pokazateli pochvenno-ekologicheskogo monitoringa: uch. pos.* [Soil and Environmental Monitoring Test Indicators: manual]. Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University, 93 p. (In Russian).

25 Sillanpaa M., 1982. Micronutrients and Nutrient Status of Soils: a global study: FAO soil bulletin]. Rome, v. 48, 444 p. (In English).

26 Glazovskaya M.A., 1997. *Metodologicheskie osnovy otsenki ekologo-geokhimicheskoy ustoychivosti pochv k tekhnogennym vozdeystviyam: metodicheskoe posobie* [Methodological bases of assessment of environmental and geochemical soil resistance to anthropogenic influences: resource book]. Moscow, University Press Publ., 102 p. (In Russian).

Манжина Светлана Александровна

Ученая степень: кандидат технических наук

Ученое звание: доцент

Должность: старший научный сотрудник

Место работы: федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Российский научно-исследовательский институт проблем мелиорации»

Адрес организации: Баклановский пр-т, 190, г. Новочеркасск, Ростовская область, Российская Федерация, 346421

E-mail: rosniipm@yandex.ru

Manzhina Svetlana Aleksandrovna

Degree: Candidate of Technical Science

Title: Associate Professor

Position: Senior Researcher

Affiliation: Russian Scientific Research Institute of Land Improvement Problems

Affiliation address: Baklanovsky ave., 190, Novocherkassk, Rostov region, Russian Federation, 346421

E-mail: rosniipm@yandex.ru