

**Р. Ф. Сабилов, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров, Р. И. Махмутов,
Е. А. Кривошеев, К. А. Мишагин, А. А. Лукманов, Р. Р. Гайров**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО УДОБРЕНИЯ И ИСХОДНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЭПИСКОПИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Ключевые слова: микроскопия, отработанная кислотная смесь, удобрение.

В работе приводятся результаты наблюдения фосфатного сырья и фосфорсодержащего удобрения методом поляризационной микроскопии. Показано, что оптические свойства рассмотренных анизотропных микрообъектов различны в различных направлениях и проявляются по-разному в зависимости от ориентации этих объектов относительно направления наблюдения и плоскости поляризации падающего света. Наблюдение проведено, как в проходящем, так и в отражённом свете. Свет, излучаемый осветителем, пропускали через поляризатор. Сообщенная ему при этом поляризация менялась при последующем прохождении света через исследуемый препарат (или отражении от него). Эти изменения изучены с помощью анализатора и различных оптических компенсаторов. Анализируя такие изменения, сделан вывод об основных оптических характеристиках исследованных анизотропных микрообъектов: цвете поверхности, силе двойного лучепреломления, количестве оптических осей и их ориентации, вращении плоскости поляризации, дихроизме. Использовали бинокулярный стереомикроскоп NIKON Eclipse LV100DA. Основным фактором являлось получение корректного фотографического изображения поверхности исследованных материалов, пригодное для дальнейшей цифровой обработки. Наиболее простой и удобной формой является съёмка образцов методом эпископической микроскопии светлого поля. Ввиду наличия у образцов неравномерной поверхности, съёмка производилась с различной фокусировкой для последующей обработки изображений с помощью специализированной программы с целью получения корректного варианта изображения. Съёмка образцов производилась при увеличении 200х, 500х и 1000х. Для получения репрезентативной выборки проводили фотографирование не менее четырех различных участков светового поля.

**P. F. Sabirov, A. F. Makhotkin, Y. N. Sakharov, R. I. Makhmutov,
E. A. Krivosheev, K. A. Mishagin, A. A. Lukmanov, R. R. Gayrov**

STUDY OF THE SURFACE OF PHOSPHORUS-CONTAINING FERTILIZER AND FEEDSTOCK BY EPISCOPIC MICROSCOPY

Keywords: microscopy, spent acid mixture, fertilizer.

The paper presents the results of observation of phosphate raw materials and phosphorus-containing fertilizer by polarization microscopy. It is shown that the optical properties of the considered anisotropic microobjects are different in different directions and appear differently depending on the orientation of these objects relative to the direction of observation and the polarization plane of the incident light. The observation was carried out both in transmitted and reflected light. The light emitted by the illuminator was passed through a polarizer. The polarization imparted to it changed when the light subsequently passed through (or reflected from) the preparation under study. These changes were studied using the analyzer and various optical compensators. Analyzing such changes, a conclusion was made about the main optical characteristics of the studied anisotropic microobjects: surface color, strength of double refraction, number of optical axes and their orientation, rotation of the polarization plane, and dichroism. The binocular stereomicroscope NIKON Eclipse LV100DA was used. The main factor was to obtain a correct photographic image of the surface of the studied materials, suitable for further digital processing. The simplest and most convenient form is the imaging of samples by light-field episcopic microscopy. Due to the presence of irregular surface of the samples, imaging was carried out with different focusing for further image processing with the help of a specialized program in order to obtain the correct version of the image. The samples were photographed at magnifications of 200x, 500x and 1000x. To obtain a representative sample, at least four different areas of the light field were photographed.

В работе приводятся результаты наблюдения методом поляризационной микроскопии в поляризованном свете. Микроскопическое исследование выполнено на препаратах фосфатного сырья и фосфорсодержащего удобрения. Показано, что оптические свойства рассмотренных анизотропных микрообъектов проявляются по-разному в зависимости от ориентации этих объектов относительно направления наблюдения и плоскости поляризации света, падающего на них и различны в различных направлениях.

Изучены образцы впервые полученного комплексного фосфорсодержащего удобрения [1] на

основе переработки апатитового концентрата и фосфоритной муки отработанной кислотной смесью производства нитратов целлюлозы [2,3,4].

Для исследования фотографического изображения исходного сырья [5,6,7,8] с помощью эпископической микроскопии был использован бинокулярный стереомикроскоп NIKON Eclipse LV100DA. Для исследования фотографического изображения [9,10,11] поверхности фосфорсодержащего удобрения использовали микроскоп Микромед 3 Professional.

Основным фактором являлось получение корректного фотографического изображения

поверхности кристаллов, пригодного для дальнейшей цифровой обработки. Наиболее простой и удобной формой является съемка образцов методом эпископической микроскопии светлого поля. Ввиду наличия у образцов неравномерной поверхности, производили съемку с различной фокусировкой для последующей обработки их в специализированной программе с целью получения корректного изображения. Съемка образцов производилась при увеличении 80х, 200х, 500х и 1000х. Для получения репрезентативной выборки проводили фотографирование не менее четырех различных участков светового поля.

Согласно полученным результатам, в исследуемых образцах апатитовый концентрат представлен кристаллами белого цвета, которые как показало наблюдение с помощью бинокулярного стереомикроскопа NIKON Eclipse LV100DA с увеличением в 1000 раз, правильной формы, микронных размеров (Рис. 1). Тем самым данные микроскопии подтверждают факт происхождения апатитового концентрата из осадочных горных пород.

Нами получено фосфорсодержащее удобрение на основе апатитового концентрата после разложения апатита [12,13,14] по реакции (1,2).

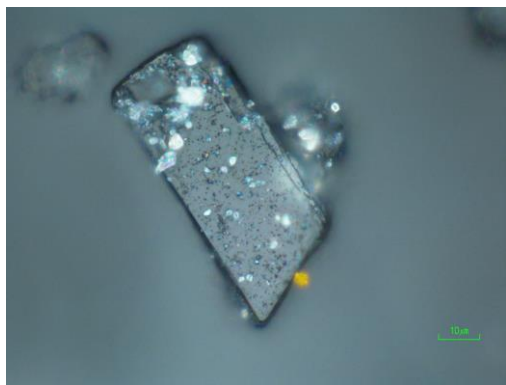
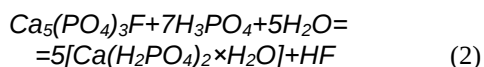
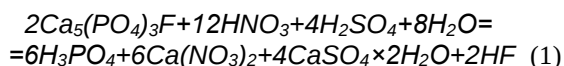


Рис. 1 – Микроизображение частицы апатитового концентрата (увеличение 1000х)

Fig. 1 – Microimage of apatite concentrate particle (magnification 1000x)

Микроизображение фосфорсодержащего удобрения на основе апатитового концентрата с увеличением 80 раз представлено на рис. 2.

Как видно из рис. 2 частицы фосфорсодержащего удобрения на основе апатитового концентрата представляют собой кристаллы белого цвета. Частицы при сравнении с исходным сырьём незначительно изменили свой цвет.

Проводили разложение исходного сырья в виде фосфоритной муки смесью азотной и серной кислот

[15]. Выполнены фотографии частицы фосфоритной муки (рис 3). Как видно из рисунка, частица имеет округлую форму, напоминающая форму ракушек.



Рис. 2 – Фотоизображение частиц фосфорсодержащего удобрения на основе апатитового концентрата (увеличение в 80х)

Fig. 2 – Photo-image of particles of phosphorus-containing fertilizer based on apatite concentrate (magnification in 80x)



Рис. 3 – Микрофотография частицы фосфоритной муки (увеличение 1000х)

Fig. 3 – Microphotograph of a phosphate flour particle (magnification 1000x)

Известно, что фосфоритная мука имеет морское происхождение, предполагающее унос с материка растворённых и нерастворённых минералов, содержащих фосфор (реки, ручьи, грунтовые воды, пыльные бури), питание ими и накопление в живых организмах и растениях (планктон, крабы, моллюски, рыбы, водоросли и т.п.). Их отмирание и оседание на дно привело к накоплению фосфора в море. В результате накопления образовались рудные пласты, состоящие из фосфатных конкреций (желваки). Отступление моря и образование суши, разрыхление и раздробление пласта донных отложений привело к образованию частиц фосфоритной муки.



Рис. 4 – Фотоизображение частиц фосфорсодержащего удобрения на основе фосфоритной муки (увеличение 80^х)

Fig. 4 – Photoimage of particles of phosphorus-containing fertilizer based on phosphate flour (magnification 80x)

Исследование формы частиц фосфоритной муки косвенно подтверждает ее морское происхождение.

После разложения фосфоритной муки по аналогичной схеме по реакциям 1 и 2, получили фосфорсодержащее удобрение. Микроизображение фосфорсодержащего удобрения на основе фосфоритной муки с увеличением 80 раз представлено на рис. 4.

Как видно из рис. 4 частицы фосфорсодержащего удобрения, полученного из фосфоритной муки представляют собой кристаллы бурого цвета. Можно констатировать, что частицы удобрения при сравнении с исходным сырьём незначительно изменили свой цвет.

Цвета апатитового концентрата (рис.1) и фосфоритной муки (рис.3) отличаются. Кристаллы апатитового концентрата имеют белый цвет, кристаллы фосфоритной муки – бурый, несмотря на общую химическую формулу $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Это объясняется, тем что в фосфоритной муке присутствуют примеси в виде глауконита, кварца, кальцита, пирита и гидроксидов Fe (Таблица 1).

Таблица 1 – Усредненный минеральный состав фосфоритной муки производства ООО «Верхнекамские удобрения»

Table 1 – Average mineral composition of phosphate flour produced by Verkhnekamsk Fertilizers LLC

Вещество	Количество, %
Фосфат	69
Глауконит	19
Кварц	6
Кальцит	2,5
Пирит и гидроокислы Fe	2
Прочее	1,5

Таким образом, настоящее исследование показало, что гетерогенный процесс разложения как апатитового концентрата, так и фосфоритной муки смесью азотной и серной кислот незначительно

влияет на цвет полученных после разложения кристаллов.

Выводы

1. Благодаря исследованию формы частицы апатитового концентрата подтвержден факт происхождения апатитового концентрата из осадочных горных пород.

2. Частицы фосфорсодержащего удобрения на основе апатитового концентрата представляют собой кристаллы белого цвета. Частицы при сравнении с исходным сырьём незначительно отличаются цветом.

3. Частицы фосфорсодержащего удобрения на основе фосфоритной муки представляют собой кристаллы бурого цвета.

4. Цвета микрокристаллов апатитового концентрата и фосфоритной муки отличаются. Кристаллы апатитового концентрата имеют белый цвет, кристаллы фосфоритной муки – бурого цвета, несмотря на общую химическую формулу $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Это объясняется, тем что в фосфоритной муке присутствуют примеси в виде глауконита, кварца, кальцита, пирита и гидроксидов Fe.

5. Настоящее исследование продемонстрировало незначительное влияние на поляризационные свойства и цвет полученных после гетерогенного разложения кристаллов, как апатитового концентрата, так и фосфоритной муки, смесью азотной и серной кислот.

Литература

1. Р.Ф. Сабиров. Дисс. канд. тех. наук, ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, 2020. 175 с.
2. Н.Ю. Козлова, Ю.А. Габдрахманова, А.И. Хацринов, Р.Ф. Гатина, Вестник технологического университета, **18**, 5, 26–29 (2015).
3. В. И. Гиндич, Л. В. Забелин, Г. Н. Марченко, В кн. *Производство нитратов целлюлоз*. ЦНИИТИ, Москва, 1984. С. 109.
4. Н.Ю. Козлова, Ю.А. Павлычева, А.И. Хацринов, Р.Ф. Гатина, Вестник Казанского технологического университета, **17**, 11, 70–72(2014).
5. М.Е. Позин, Р.Ю. Зинюк, В кн. *Физико-химические основы неорганической технологии*. Химия, Санкт-Петербург, 1993. С. 259.
6. В.И. Гиндич, Л.В. Забелин, Г.Н. Марченко, В кн. *Производство нитратов целлюлозы. Технология и оборудование*. ЦНИИТИ, Москва, 1984. С. 360.
7. С.А. Кондратов, Т.Н. Хлякина, Восточно-Европейский журнал передовых технологий, **78**, 22–26 (2015).
8. Т.Н. Хлякина, Восточно-Европейский журнал передовых технологий, **78**, 22–26 (2015).
9. Р.Х. Хузиахметов. Дисс. докт. тех. наук, ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, 2017. 366 с.
10. Э.А. Карпович, С.В. Вакал, А.В. Силич, Экология и промышленность, **4**, 88–91 (2011).
11. И.А. Почиталкина, Д.Ф. Кондаков, А.С. Сыромятников, С.В. Макаев, Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», **10**, 47–52 (2017).

12. Ю. Н. Сахаров, И. А. Махоткин, А. Ф. Махоткин, *Вестник Казанского технологического университета*, **18**, 22, 37–39(2015).
13. Р.Ф. Сабиров, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, И.А. Махоткин, И.Ю. Сахаров, *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, **81**, 1, 294–297 (2019).
14. Р.Ф. Сабиров, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, И.А. Махоткин, И.Ю. Сахаров, Р.В. Дурник, *Бутлеровские сообщения*, **58**, 4, 123–126 (2019).
15. Н.Ю. Козлова, А.И. Хацринов, *Научные исследования и разработки молодых ученых*, **5**, 144–148 (2015).

References

1. R.F. Sabirov. Dissertation of Candidate of Technical Sciences, FGBOU VO “KNITU”, Kazan, 2020. 175 p.
2. N.Y. Kozlova, Y.A. Gabdrakhmanova, A.I. Khatsrinov, R.F. Gatina, *Herald of Technological University*, **18**, 5, 26–29 (2015).
3. V. I. Gindich, L. V. Zabelin, G. N. Marchenko, In V kn . *Cellulose nitrate production*. TsNIINTI, Moscow, 1984. C. 109.
4. N.Y. Kozlova, Y.A. Pavlycheva, A.I. Khatsrinov, R.F. Gatina, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 11, 70–72(2014).
5. M.E. Pozin, R.Y. Zinyuk, In V kn. *Physico-chemical bases of inorganic technology*. Chemistry, St. Petersburg, 1993. P. 259.
6. V.I. Gindich, L.V. Zabelin, G.N. Marchenko, In Vn . *Cellulose nitrate production. Technology and equipment*. CNIINTI, Moscow, 1984. P. 360.
7. S.A. Kondratov, T.N. Khlyakina, *East European Journal of Advanced Technologies*, **78**, 22–26 (2015).
8. T.N. Khlyakina, *East European Journal of Advanced Technologies*, **78**, 22–26 (2015).
9. R.H. Khuziakhmetov. Diss. doctor of technical sciences, FGBOU VO “KNITU”, Kazan, 2017. 366 p.
10. E.A. Karpovich, S.V. Vakal, A.V. Silich, *Ecology and Industry*, **4**, 88–91 (2011).
11. I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, A.S. Syromyatnikov, S.V. Makaev, *Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya. Series “Chemistry and chemical technology”*, **10**, 47–52 (2017).
12. Y. N. Sakharov, I. A. Makhotkin, A. F. Makhotkin, *Herald of Kazan Technological University*, **18**, 22, 37–39(2015).
13. R.F. Sabirov, A. F. Makhotkin, Y. N. Sakharov, I.A. Makhotkin, I.Yu. Sakharov, *Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technologies*, **81**, 1, 294–297 (2019).
14. R.F. Sabirov, A.F. Makhotkin, Y.N. Sakharov, I.A. Makhotkin, I.Yu. Sakharov, R.V. Durnik, *Butlerov Communications*, **58**, 4, 123–126 (2019).
15. N.Y. Kozlova, A.I. Khatsrinov, *Scientific Research and Development of Young Scientists*, **5**, 144–148 (2015).

© **Р. Ф. Сабиров** – к.т.н., ведущий инженер отдела по Техническому обслуживанию и наладке энергетического оборудования службы диагностики оборудования и сооружений инженерно-технического центра ООО «Газпром трансгаз Казань», Казань, Россия, rf-sabirov@tattg.gazprom.ru; **А. Ф. Махоткин** – д-р.техн.наук, проф. каф. Оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, oxz.kstu@rambler.ru; **Ю. Н. Сахаров** – к. т. н., доцент каф. Оборудование химических заводов, КНИТУ, usacharas@mail.ru; **Р. И. Махмутов** – ПАО «Казаньоргсинтез», ramilmahmutov89943@gmail.com; **Е. А. Кривошеев** – инженер 1 категории – комплексная лаборатория «НаноАналитика», КНИТУ, nanoanalitika@mail.ru; **К. А. Мишагин** – инженер 1 категории – комплексная лаборатория «НаноАналитика», КНИТУ, nanoanalitika@mail.ru; **А. А. Лукманов** – д.с.н., директор, Центр агрохимической службы «Татарский» (ФГБУ ЦАС «Татарский»), Казань, Россия, agrotatar@i-set; **Р. Р. Гайров** – ФГБУ ЦАС «Татарский», gayrov@yandex.ru.

© **R. F. Sabirov** – PhD (Technical Sci.), Leading Engineer of the department for Maintenance and Adjustment of Power Equipment of the Equipment and Facilities Diagnostics service of the Engineering and Technical Center «Gazprom Transgaz Kazan», Kazan, Russia, rf-sabirov@tattg.gazprom.ru; **A. F. Makhotkin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Chemical Plants Equipment, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, oxz.kstu@rambler.ru; **Yu. N. Sakharov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the of Chemical Plants Equipment department, KNRTU, usacharas@mail.ru; **R. I. Makhmutov** – «Kazanorgsintez», ramilmahmutov89943@gmail.com; **E. A. Krivosheev** – Engineer of the 1st category, Complex Laboratory «NanoAnalytika», KNRTU, nanoanalitika@mail.ru; **K. A. Mishagin** – Engineer of the 1st category – Complex Laboratory «NanoAnalytika», KNRTU, nanoanalitika@mail.ru; **A. A. Lukmanov** – Doctor of Sciences (Agricultural Sci.), Director of the Agrochemical Service Center “Tatarsky” (ASC “Tatarsky”), Kazan, Russia, agrotatar @ i-set; **R.R. Gayrov** – ASC “Tatarsky”, gayrov@yandex.ru.