

Т. Р. Шакиров, А. О. Панаева, А. И. Хацринов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТНОКАЛИЙНЫХ ТЕРМОФОСФАТОВ

Ключевые слова: термофосфаты, сульфат калия, фосфорит, известняк фосфатный, уголь активированный, общий и усвояемый оксид фосфора, спекание.

Термические фосфаты играют важную роль в агрономии, особенно в контексте улучшения качества почвы и повышения доступности фосфора для растений. Процесс спекания природных фосфатов с щелочами позволяет получать удобрения, которые обладают высокой усвояемостью и могут эффективно использоваться на кислых почвах, что является важным аспектом для сельского хозяйства в регионах с подобными условиями. Кроме того, влияние на почву, аналогичное известкованию, подчеркивает многофункциональность этих продуктов. Это делает их особенно ценными для устойчивого сельского хозяйства, где важно не только обеспечить растения питательными веществами, но и поддерживать плодородие почвы. Традиционно для получения термофосфата используется Na_2CO_3 или Na_2SO_4 . В процессе разложения апатита сульфатом натрия происходит восстановление сульфата до сульфида, который затем реагирует с апатитом, образуя натрий-фосфат и другие продукты. Это указывает на сложность процесса и необходимость контроля условий реакции. Для эффективного получения термофосфата важно правильно рассчитать соотношение компонентов, таких как фосфорит (апатит), модифицирующая добавка и уголь. Оптимальные пропорции могут значительно повлиять на выход конечного продукта. Процесс получения термофосфатов из природных фосфатов, таких как апатит, представляет собой сложную технологическую цепочку, включающую термическую обработку, химические реакции и последующую переработку. В качестве исходного сырья применен известняк фосфатный, сульфат калия и активированный уголь. Апатит входящий в состав фосфатного известняка имеет уникальную структуру и находится в виде тонко вкрапленного и рассеянного минерала. Проведен синтез сульфатнокалиевых термофосфатов при температуре обжига 1050° , время экспозиции 1 час. Оптимальным выбрано следующее соотношение: фосфорит:сульфат калия : уголь=1:0,5:1. Содержание общего $\text{P}_2\text{O}_5=3,47\%$, усвояемой формы $\text{P}_2\text{O}_5=1,07\%$. Термические фосфаты могут применяться на всех типах почв и показывают хорошую эффективность, особенно на кислых подзолистых почвах. Однако на черноземах и сероземах их эффективность может быть ниже по сравнению с суперфосфатами. Усвояемость термических фосфатов зависит от тонкости помола, и наиболее эффективна фракция с размером частиц 0,075—0,105 мм.

T. R. Shakirov, A. O. Panaeva, A. I. Khatsrinov

RESEARCH OF THE PROCESS OF PRODUCING POTASSIUM SULFATE THERMOPHOSPHATES

Keywords: thermophosphates, potassium sulfate, phosphorite, phosphate limestone, activated carbon, total and assimilable phosphorus oxide, sintering.

Thermal phosphates play an important role in agronomy, especially in the context of improving soil quality and increasing the availability of phosphorus for plants. The process of sintering natural phosphates with alkalis allows to obtain fertilizers that have high digestibility and can be effectively used on acidic soils, which is an important aspect for agriculture in regions with similar conditions. In addition, the effect on the soil, similar to liming, emphasizes the versatility of these products. This makes them especially valuable for sustainable agriculture, where it is important not only to provide plants with nutrients, but also to maintain soil fertility. Traditionally, Na_2CO_3 or Na_2SO_4 is used to obtain thermal phosphate. During the decomposition of apatite with sodium sulfate, sulfate is reduced to sulfide, which then reacts with apatite, forming sodium phosphate and other products. This indicates the complexity of the process and the need to control the reaction conditions. For the efficient production of thermal phosphate, it is important to correctly calculate the ratio of components such as phosphorite (apatite), modifying additive and coal. Optimal proportions can significantly affect the yield of the final product. The process of obtaining thermal phosphates from natural phosphates such as apatite is a complex technological chain including heat treatment, chemical reactions and subsequent processing. Analytical studies of the feedstock and processed products were carried out using a desktop X-ray spectrometer to determine the elemental composition, the assimilable form of phosphorus was determined photometrically. In this work, phosphate limestone, potassium sulfate and activated carbon were used as feedstock. Apatite, which is part of phosphate limestone, has a unique structure and is in the form of finely disseminated and dispersed mineral. In this work, sulfate-potassium thermal phosphates were synthesized at a firing temperature of 1050° , exposure time of 1 hour. The following optimal ratio was chosen: phosphorite: potassium sulfate: coal = 1:0.5:1. The content of total $\text{P}_2\text{O}_5 = 3.47\%$, digestible form $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.07\%$. Further studies will be aimed at obtaining a rough concentrate with testing for obtaining thermal phosphates, thermal phosphoric acid, ammophos, precipitate. Thermal phosphates can be used on all types of soils and show good efficiency, especially on acidic podzolic soils. However, on chernozems and sierozems their efficiency may be lower compared to superphosphates. The digestibility of thermal phosphates depends on the fineness of grinding, and the most effective fraction is with a particle size of 0.075-0.105 mm.

Введение

Термофосфаты представляют собой важные удобрения, получаемые в результате высокотемпературной переработки природных фосфатов. Их производство включает смешивание фосфатов с

песком, известняком и щелочными солями, что позволяет получить продукт с высоким содержанием усвояемой пятиокиси фосфора. Это делает термофосфаты особенно ценными для сельского хозяйства, так как они не гигроскопичны, не слеживаются

и хорошо рассеиваются, что облегчает их применение [1,2].

Содержание усвояемой формы фосфора в термофосфатах варьируется от 20 до 35%, что превышает аналогичный показатель в простом суперфосфате. Удобрения этого типа содержат полезные компоненты в лимоннорастворимой и частично в цитратнорастворимой форме, что делает их особенно подходящими для почв, физиологически нуждающихся в щелочных удобрениях.

Процесс производства термофосфатов относительно прост и может использовать фосфориты с высоким содержанием примесей, которые не подходят для получения экстракционной фосфорной кислоты или двойного суперфосфата. Несмотря на наличие исследований, посвященных получению калийсодержащих термофосфатов, систематических данных о переработке бедных фосфоритов в термофосфаты в литературе не представлено. Это открывает возможности для дальнейших исследований в данной области [3-5].

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности получения сульфатнокалийных термофосфатов на основе бедного фосфорита.

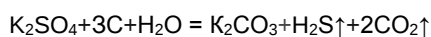
Экспериментальная часть

Объектом исследования является бедная фосфорсодержащая порода Красноярского края.

Элементный состав исходной породы: Са 84,8%, Р 7,5%, Fe 6,4%, концентрации S, К, Мп, Си менее 0,5%.

Получение сульфатнокалийных термофосфатов проводили смешением фосфорита с сульфатом калия марки ч и активированным углем марки БАУ. Смеси укладывали в фарфоровые лодочки и спекали в муфельной печи при температуре $T=1050^{\circ}\text{C}$ и выдержке 1 час.

В ходе спекания возможно протекание следующих химических реакций:



Согласно источникам [6-15] сульфат калия в процессе спекания восстанавливается до карбоната калия. Фосфаты реагируют с карбонатом калия образуя лимоннорастворимый калиевокальциевый фосфат.

После спекания продукты анализировали фотометрическим методом на предмет содержания усвояемой формы P_2O_5 [9-10]. Результаты представлены в таблице 1.

На рисунках 1-3 показано влияние содержания фосфорита, сульфата калия, угля на содержания оксида фосфора.

Анализ результатов позволяет заключить, что увеличение количества фосфорита и угля в составе положительно сказывается на динамике роста содержания усвояемого и общего фосфора.

Оптимальным количеством вводимого сульфата калия, следует считать концентрацию, не превышающую 20%. Избыток сульфата калия приводит к

снижению содержания усвояемого и общего фосфора вследствие покрытия частиц кальциевых фосфатов элементарной серой в процессе спекания.

Таблица 1 – Содержания общей и усвояемой формы фосфора в продуктах синтеза термофосфатов

Table 1 – Total and available phosphorus content in thermophosphate synthesis products

Соотношение Фосфорит:K ₂ SO ₄ :C в долях (% масс)	P ₂ O ₅ общ, %	P ₂ O ₅ усв, %	K, %	S, %	Ca, %
1:1:1 (33:33:33)	2,00	0,68	37,75	9,91	45,27
1:0,5:1 (40:20:40)	3,48	1,00	20,85	7,07	61,18
1:1:1,5 (28:28:43)	2,58	0,73	29,24	9,68	52,05
0,5:1:1,5 (17:33:50)	1,22	0,63	45,08	11,28	37,81
2:1:2 (40:20:40)	3,45	1,13	20,97	7,76	60,89
1:1:3 (20:20:60)	2,35	0,93	30,16	10,49	49,57

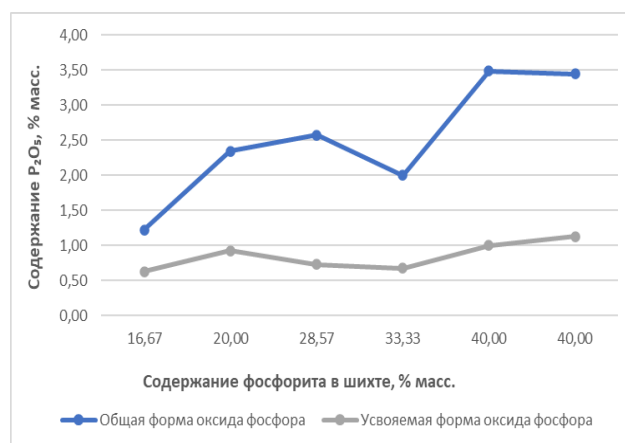


Рис. 1 – Зависимость содержания оксида фосфора от фосфорита в шихте

Fig. 1 – Dependence of phosphorus oxide content on phosphorite in the charge

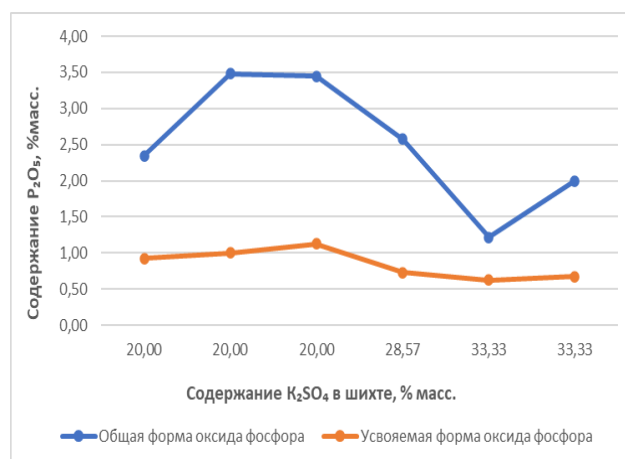


Рис. 2 – Зависимость содержания оксида фосфора от сульфата калия в шихте

Fig. 2 – Dependence of phosphorus oxide content on potassium sulphate in the charge

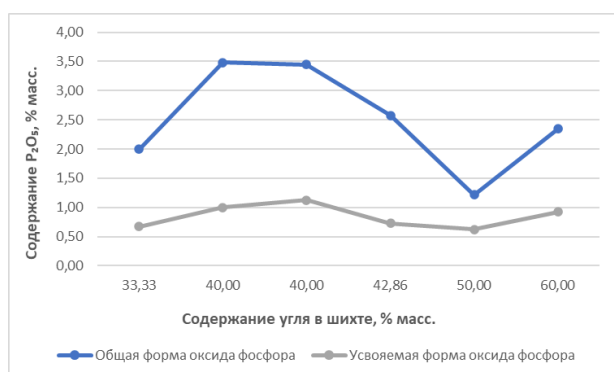


Рис. 3 – Зависимость содержания оксида фосфора от угля в шихте

Fig. 3 – Dependence of phosphorus oxide content on coal in the charge

Заключение

В статье рассмотрен способ переработки бедного фосфорита Красноярского края в сульфатнокалийные термофосфаты.

Наиболее благоприятным условием получения термофосфатов является соотношение фосфорит:сульфат калия : уголь=1:0,5:1. Содержание общего $P_2O_5=3,47\%$, усвояемой формы $P_2O_5=1,07\%$.

Содержащийся кальций в количестве 60% позволяет применять термофосфаты в кислых почвах.

Дальнейшие исследования будут направлены на получение черного фосфоритного концентрата с проверкой на получение термофосфатов, термической фосфорной кислоты, аммофоса, преципитата.

Термические фосфаты могут применяться для всех типов почв и показывают хорошую эффективность, особенно на кислых подзолистых почвах. Однако в черноземах и сероземах их эффективность может быть ниже по сравнению с суперфосфатами.

Литература

1. А.П. Егоров, А.И. Шерешевский, И.В. Шманенков, *Общая химическая технология неорганических веществ*. Химия, Москва, 1964. 688с.
2. Э.М. Кахаров *Universum: технические науки*, **8**, Т. 89, 43-48 (2021).
3. М.Е. Позин *Технология минеральных удобрений*. Л.: Химия, 1989. 352 с.
4. В.Н. Кочетков *Фосфорсодержащие удобрения. Справочник*. М.: Химия, 1982. 295 с.
5. С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский *Технология фосфорных и комплексных удобрений*. М.: Химия, 1987. 464 с.
6. Пат. РФ 2607349 (2017).

© **Т. Р. Шакиров** – к.т.н., доц. ка. Технологии неорганических веществ и материалов (ТНБМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, timur.shakirov1993@mail.ru; **А. О. Панаева** – студентка группы 441-61 той же кафедры; **А. И. Хапринов** – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой ТНБМ, КНИТУ.

© **T. R. Shakirov** – PhD (Technical Sci.), Associate professor of the department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, timur.shakirov1993@mail.ru; **A. O. Panaeva** – 1-st year Student, group 441-61, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnology, the TISM department, KNRTU; **A. I. Khatsrinov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the Head of the TISM department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 19.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 14.04.25.

7. Р.Х. Хузиахметов, А.М. Губайдуллина, И.П. Бреус *Вестник технологического университета*, **6**, 106-112 (2009).
8. Р.Х. Хузиахметов, А.М. Сабиров, Р.Н. Хузиахметова, А.М. Губайдуллина, М.М. Хисматуллин *Вестник технологического университета*, **11**, Т.26, №11 187-192 (2023).
9. ГОСТ 20851.2-75. *Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора*. Госстандарт СССР, Москва, 1983. 42 с.
10. Д.Г. Черкасов, В.В. Данилина, К.К. Ильин. *Журнал неорганической химии*, **6**, Т. 66, 785-793 (2021).
11. В.Г. Мурадханлы. *Наука, техника и образование*, **1**, 15-18 (2017).
12. Т.И. Нурмуродов, М.З. Ахтамова, О.Д. Турдиева, О.А. Каримов. *Universum: Технические науки*, **12**, 112-116 (2020).
13. Позин М. Е. *Технология минеральных удобрений*. Л.: Химия, 1989. 352 с.
14. И.П. Наркевич, В.В. Печковский. *Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ*. Химия, Москва, 1984. 240 с.
15. И.А. Петропавловский, Б.А. Дмитриевский, Б.В. Левин, И.А. Почиталкина *Химия и основы технологии минеральных удобрений*. СПб.: Проспект Науки, 2022. 344 с.

References

1. A.P. Egorov, A.I. Shereshevsky, I.V. Shmanenkov, *General Chemical Technology of Inorganic Substances*. Chemistry, Moscow, 1964. 688 p.
2. E.M. Kakarov *Universum: Technical Sciences*, **8**, Vol. 89, 43-48 (2021).
3. M.E. Pozin *Technology of Mineral Fertilisers*. L.: Chemistry, 1989. 352 p.
4. V.N. Kochetkov Phosphorus-containing fertilisers. Reference book. Moscow: Chemistry, 1982. 295 p.
5. S.D. Evenchik, A.A. Brodsky *Technology of phosphorus and complex fertilisers*. Moscow: Chemistry, 1987. 464 p.
6. Russian Federation Patent 2607349 (2017).
7. R.Kh. Khuziahmetyov, A.M. Gubaidullina, I.P. Breus, *Herald of Kazan Technological University*, **6**, 106-112 (2009).
8. R.Kh. Khuziahmetyov, A.M. Sabirov, R.N. Khuziahmetyova, A.M. Gubaidullina, M.M. Khismatullin *Herald of Technological University*, **11**, Vol. 26, No. 11, 187-192 (2023).
9. GOST 20851.2-75. *Mineral fertilisers. Methods for determining phosphorus content*. State Standard of the USSR, Moscow, 1983. 42 p.
10. D.G. Cherkasov, V.V. Danilina, K.K. Ilyin. *Journal of Inorganic Chemistry*, **6**, T. 66, 785-793 (2021).
11. V.G. Muradhanly. *Science, Technology and Education*, **1**, 15-18 (2017).
12. T.I. Nurmurodov, M.Z. Akhtamova, O.D. Turdieva, O.A. Karimov. *Universum: Technical Sciences*, **12**, 112-116 (2020).
13. Pozin M.E. *Mineral Fertiliser Technology*. L.: Chemistry, 1989. 352 p.
14. I.P. Narkevich, V.V. Pechkovsky. *Waste Utilisation and Disposal in Inorganic Substance Technology*. Chemistry, Moscow, 1984. 240 p.
15. I.A. Petropavlovsky, B.A. Dmitrevsky, B.V. Levin, I.A. Pochitalkina *Chemistry and Fundamentals of Mineral Fertiliser Technology*. St. Petersburg: Prospekt Nauki, 2022. 344 p.