

Комплексная переработка природных фосфоритов с использованием щелочных отходов нефтехимического синтеза и газовой серы

© 2022. Р. Х. Хузиахметов¹, д. т. н., профессор,
Н. В. Сырчина², к. х. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Н. Н. Иванова², аспирант,

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68,

²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: gafiat2013@mail.ru, nvms1956@mail.ru

Предложена технология комплексной переработки фосфоритовой руды Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна в фосфорные удобрения. Основными минеральными компонентами руды являются фторкарбонатапатит, глауконит и кварц. Предлагаемая технология включает разделение руды на концентрат (содержание $P_2O_5 \geq 20\%$) и хвосты обогащения –эфеля (содержание P_2O_5 не менее 6%) с последующей переработкой концентрата в Р-удобрения (термофосфат), а эфелей – в бюджетные гранулированные органоминеральные (ОМУ) PKS-удобрения. Термофосфат получали методом спекания смеси концентрата с щелочными отходами нефтехимического синтеза, содержащими Na_2CO_3 и/или NaOH. В полученном таким образом продукте фосфор находится в форме ренанита ($NaCaPO_4$), хорошо растворимого в слабых кислотах и пригодного для использования в качестве эффективного Р-удобрения на кислых почвах. Органоминеральные удобрения готовили методом гранулирования смеси эфеля и сероторфяной суспензии (СТС). Для получения СТС использовали газовую серу (отход очистки природного газа) и торф высокой степени разложения. Основное назначение серы в составе ОМУ – перевод фосфатов в более растворимые формы (гидрофосфаты) за счёт H_2SO_4 , образующейся при окислении S почвенными микроорганизмами. Органоминеральные удобрения пригодны для применения на любых типах почв. Установлено, что внесение термофосфата и ОМУ приводит к существенному повышению содержания подвижных форм фосфора. Оба удобрения оказывают положительное воздействие на развитие растений. К основным достоинствам предлагаемой технологии следует отнести повышение коэффициента полезного использования добываемых фосфоритов и возвращение в экономический оборот трёх видов отходов: эфеля, газовой серы, щелочных шламов нефтехимического синтеза.

Ключевые слова: фосфориты, хвосты обогащения фосфоритов, фосфорные удобрения, термофосфаты, отходы нефтехимического синтеза, газовая сера, торф.

Complex processing of natural phosphorites using alkaline wastes of petrochemical synthesis and gas sulfur

© 2022. R. H. Khuziakhmetov¹ ORCID: 0000-0001-8497-2912^{*}
N. V. Syrchina² ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}
T. Ya. Ashikhmina^{2,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}
N. N. Ivanova² ORCID: 0000-0002-6028-6632^{*}

¹Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: gafiat2013@mail.ru, nvms1956@mail.ru

The technology of complex processing of phosphorite ore of the Vyatka-Kama phosphorite basin into phosphorus fertilizers is proposed. The main mineral components of the ore are fluorocarbonate apatite, glauconite and quartz. The proposed technology includes the separation of ore into concentrate and fine-grained tailings with the subsequent processing of the concentrate into thermophosphate, and the fine-grained tailings – into inexpensive granular organomineral PKS-fertilizers (OMF). The P_2O_5 content in the concentrate was not less than 20%, in the fine-grained part of beneficiation tailings – not less than 6%. Thermophosphate was obtained by sintering a mixture of a concentrate with alkaline waste of petrochemical synthesis containing Na_2CO_3 and/or NaOH. In the product thus obtained, phosphorus is in the form of renanite, readily soluble in citric acid and suitable for use as a P-fertilizer on acidic soils. Organomineral PKS-fertilizers were prepared by granulating a mixture of fine-grained part of enrichment tailings and sulfur-peat suspension (SS). To obtain SS, gas sulfur (natural gas purification waste) and peat of a high degree of decomposition were used. The main purpose of sulfur in the composition of OMF is the conversion of phosphates into more soluble forms (hydrophosphates) due to H_2SO_4 formed during the oxidation of sulfur by soil microorganisms. OMF is suitable for use on all types of soil. It was found that the introduction of thermophosphate and OMF leads to a significant increase in the content of mobile forms of phosphorus. Both fertilizers have a positive effect on plant development. The main advantages of the proposed technology include an increase in the efficiency of mined phosphorites and the return to economic circulation of 3 types of waste: fine-grained tailings, gas sulfur, alkaline sludge of petrochemical synthesis.

Keywords: phosphorites, phosphorite enrichment tailings, phosphoric fertilizers, thermophosphates, petrochemical synthesis wastes, gas sulfur, peat.

Российская Федерация обладает богатейшими запасами фосфоритов, однако из-за низкого содержания фосфора и высокого содержания железа и карбонатов соответствующие полезные ископаемые не пригодны для кислотной переработки в растворимые формы фосфорных удобрений. Как правило, добываемая руда используется для получения фосфоритной муки (ФМ) – самого дешёвого, но низкоэффективного фосфорного удобрения (Р-удобрения). Низкая эффективность существенно снижает спрос на ФМ. Кроме того, при обогащении фосфоритовой руды образуется большое количество отходов – хвостов обогащения (эфелей), которые в настоящее время не находят должного практического применения. Интерес к фосфоритам, как сырью для получения Р-удобрений, может быть повышен только в том случае, если будет решена задача обеспечения достаточной агрохимической эффективности производимых на их основе удобрений [1–4]. Немаловажное экологическое и экономическое значение имеет и успешное решение проблемы рациональной утилизации эфелей. Одним из перспективных направлений перевода природных фосфатов в более растворимую форму является производство термофосфатов (Rhenania phosphate fertilizer), используемых в качестве ценных Р-удобрений на кислых почвах [5–8]. К термофосфатам относятся удобрения, получаемые при высокотемпературной обработке смеси природных фосфатов с различными щелочными солями.

Фосфор в термофосфатах находится в форме ренанита $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot Na_3PO_4]$ или $CaNaPO_4$, хорошо растворимого в 2%-й лимонной кислоте [9–11]. Ренанит обычно получают спеканием фосфоритов с Na_2CO_3 или Na_2SO_4 , источниками которых могут выступать отходы различных производств. Существенным недостатком технологии переработки бедных фосфоритов в термофосфаты является отсутствие внимания к вопросам переработки хвостов обогащения фосфоритовой руды.

Цель настоящей работы состояла в разработке технологии комплексной переработки фосфоритов в фосфорные удобрения с использованием отходов нефтехимического синтеза, содержащих N_2CO_3 и/или NaOH, а также отходов очистки природного газа от серы (газовой серы).

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали фосфоритовую руду Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна (ФВК). Состав ФВК (в %): фторкарбонатапатит – 40–45; глауконит – 35–50; кварц – 7–18; кальцит – 2,5–7,0; сидерит – 1–4; пирит – 2,0–2,5; гипс – 0,1–3,0. Руду обогащали методом промывки и грохочения. Отделяемую при обогащении бедную фосфатами породу (эфель) использовали для приготовления бюджетного ОМУ, а концентрат – для получения термофосфата.

Состав концентрата (в %): P_2O_5 – 21,4; CO_2 – 7,1; SO_3 – 1,4; F – 2,5; CaO – 36,6; Fe_2O_3 – 4,3; Al_2O_3 – 2,3; MgO – 0,9; $K_2O + Na_2O$ – 1,7; SiO_2 – 17,6.

Состав хвостов обогащения представлен глауконитом (65–70 масс. %), фосфоритами мелких фракций, кварцем, известковыми и глинистыми материалами. По данным атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа, содержание агрохимически значимых компонентов в образцах эфеля, используемого для проведения исследований, составило (в %): P_2O_5 – 6,2; K_2O – 3,7; CaO – 9,8; MgO – 1,7; Fe_2O_3 – 13,4. Фосфор входил не только в состав фосфоритов, но и в состав эфеля (около 6 масс. %). Содержание характерного для фосфорных удобрений экотоксичного Cd не превышало 0,2 мг/кг [12].

Общая схема переработки руды предусматривала следующие этапы:

- разделение добываемых фосфоритов на концентрат ($P_2O_{5\text{общ}}$ – 20%) и хвосты обогащения ($P_2O_{5\text{общ}}$ – 10%, методом промывки и грохочения);

- размол концентрата и получение на его основе термофосфата;

- переработка хвостов обогащения в бюджетные органоминеральные (ОМУ) PKS-удобрения.

Для получения термофосфата молотый концентрат смешивали с щёлочесодержащими добавками. В качестве добавок использовали шлам – отход производства оксида пропиленна ПАО «Нижнекамскнефтехим» (содержание NaOH около 10–15%, горючих органических соединений около 10%) или образующуюся при сжигании шлама золу (продукт утилизации шлама – ПУШ), основным компонентом которой является Na_2CO_3 . Смеси «концентрат + шлам» и «концентрат + ПУШ» спекали, горячий спек подвергали закатке водой, измельчали до 0,2 мм и просеивали [13, 14]. Содержание фосфора в общей ($P_2O_{5\text{общ}}$) и доступной для растений лимоннорастворимой ($P_2O_{5\text{лр}}$) формах определяли по ГОСТ 20851.2-75. Коэффициент усвояемости фосфора (K , %) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{P_2O_{5\text{лр}}}{P_2O_{5\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Для оценки влияния полученного термофосфата на свойства почвы использовали образцы серой лесной (pH_{KCl} 6,5; P_2O_5 = 697±19 мг/кг), дерново-подзолистой (pH_{KCl} 5,3; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 200±15 мг/кг) и дерново-

подзолистой известкованной (pH_{KCl} 6,5; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 181±17 мг/кг) почвы, что обусловлено существенной зависимостью эффективности этого удобрения от кислотности субстрата. Эффективность удобрения оценивалась в сравнении с простым суперфосфатом и ФМ. Варианты эксперимента: 1) контроль (почва без добавок); 2) почва + суперфосфат; 3) почва + ФМ; 4) почва + термофосфат. Продолжительность эксперимента – 6 недель. Норма вносимой добавки – 0,5 г/кг почвы (из расчёта 100 мг P_2O_5 на 1 кг почвы). Пробы почвы для анализа отбирали через 3 и 6 недель после внесения добавок. Оценку агрохимической эффективности термофосфата проводили вегетационным методом в условиях теплицы на примере ячменя сорта Анабель и пшеницы сорта Экада-66. Масса грунта в вегетационных сосудах – 10 кг.

Для получения ОМУ использовали эфель, серу (отход очистки природного газа) и торф высокой степени разложения. Включаемые в состав удобрений сера и торф соответствовали требованиям ГОСТ 127.5-93 «Сера молотая для сельского хозяйства» и ГОСТ 4.105-2014 «Торф и продукты переработки торфа». Основное назначение серы в составе ОМУ – активация труднорастворимых фосфатов (за счёт H_2SO_4 , образующейся в результате окисления серы почвенными микроорганизмами). Торф использовали в качестве связующего и источника гумусовых кислот. Получение ОМУ включало следующие стадии: размол эфеля (до 0,15 мм), приготовление серо-торфяной суспензии, её смешивание с эфелем, гранулирование смеси, высушивание гранул при температуре 100±2 °С, до остаточной влажности 10±2%. Серо-торфяную суспензию получали методом кавитационной обработки сероторфяной пульпы (S : торф : вода = 20 : 20 : 60 масс.). Состав готового ОМУ, %: K_2O – 2,8; P_2O_5 – 5,2; S – 3; торф – 3.

Для оценки влияния ОМУ на свойства почвы использовали агрозём (лёгкий суглинок), отобранный на пахотном поле с глубины 5–20 см (pH_{KCl} 4,6; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 180 мг/кг). Продолжительность эксперимента – 3 недели. Варианты: 1 – агрозём; 2 – агрозём + ОМУ (0,5 г/кг). Отбор проб для анализа проводили через 2 и 22 дня после внесения добавок ОМУ. Изменение содержания элементов питания в почве определяли агрохимическими методами в соответствии с действующими стандартами.

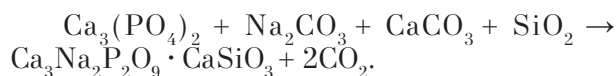
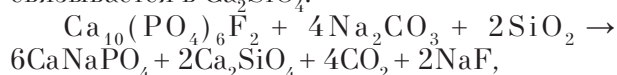
Для оценки влияния ОМУ на развитие растений применяли метод фитотестирования. Тест-культуры – ячмень обыкновенный со-

рта Родник Прикамья и горчица белая сорта Люция. Всхожесть семян $\geq 98\%$. Субстрат – прокалённый карьерный песок. Семена тест-культур проращивали в пластиковых контейнерах при температуре 23 ± 2 °С, освещение – естественное.

Все эксперименты проводили в трёхкратной повторности, полученные результаты статистически обрабатывали в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние по трём вариантам значения показателей и среднеквадратичные отклонения. Достоверность отличий оценивали по *t*-критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

При высокотемпературной обработке (около 1000 °С) смеси «концентрат + Na₂CO₃» содержащийся в руде трудно растворимый фторкарбонатапатит переходит в более растворимую форму – ренанит, одновременно избыток CaO (продукт разложения CaCO₃) связывается в Ca₂SiO₄:



Расчётное стехиометрическое соотношение сырьевых компонентов составляет: концентрат : шлам = 1 : 1,45 масс.; концентрат : ПУШ = 1 : 0,3 масс.

Наиболее простым является способ получения термофосфата спеканием смеси «шлам + концентрат», так как при высокой температуре NaOH превращается в Na₂CO₃ и сразу взаимодействует с фосфоритом. Основным недостатком данного способа является длительность процесса, в результате часть усвояемого растениями фосфора может переходить обратно в неусвояемую форму. Поэтому более целесообразно спекать смесь концентрат : ПУШ.

Условия получения и состав термофосфатов, полученных спеканием смеси концентрат + шлам и концентрат + ПУШ приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при оптимальном режиме обжига (900–1000 °С, 30 мин) содержание P₂O₅_{зр.} в термофосфате равно содержанию P₂O₅_{общ.} в фосфоритовом концентрате, что

Таблица 1 / Table 1
Условия получения и состав полученных термофосфатов
Preparation conditions and composition of the obtained thermophosphates

Вид отхода Type of waste	Соотношение, масс. Ratio, mass.		Условия обжига Firing conditions		Состав, % Composition, %		R, %
	отход : ФВК waste : FVC	Na ₂ O : P ₂ O ₅ _{общ.} Na ₂ O : P ₂ O ₅ _{total}	<i>t</i> , °С	τ , мин minutes	P ₂ O ₅ _{зр.} P ₂ O ₅ _{lemon-soluble}	P ₂ O ₅ _{общ.} P ₂ O ₅ _{total}	
Шлам Sludge	1,46	0,58	900	30	15,1	20,7	73
	1,9	0,76	900	30	18,4	19,4	95
ПУШ sludge disposal product	0,33	0,92	1000	30	20,3	20,7	98
	0,35	0,98	1000	30	16,7	20,7	81

Таблица 2 / Table 2
Изменение содержания P₂O₅_{подв.} в почве при внесении P-удобрений
Variation of P₂O₅_{mob.} content in the soil when applying P-fertilizers

Вариант Option	Содержание P ₂ O ₅ _{подв.} , мг/кг / Content of P ₂ O ₅ _{mob.} , mg/kg					
	почва / soil					
	серая лесная gray forest		дерново-подзолистая sod-podzolic		дерново-подзолистая известкованная sod-podzolic limed	
	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42days	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42days	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42days
1	700±14	715±12	200±9	202±6	184±9	185±7
2	814±12*	820±21*	264±12*	266±16*	259±12*	263±11*
3	777±25*	789±26*	270±9*	273±11*	255±17*	259±7*
4	816±21*	825±31*	285±16*	269±18*	243±14*	249±15*

Примечание: * – различия с контролем достоверны при $p \leq 0,05$.
Note: * – differences with control are significant at $p \leq 0,05$.

свидетельствует об эффективности предлагаемого способа переработки фосфатного сырья.

В таблице 2 приведены данные о влиянии термофосфата на содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ в почве (в сравнении с ФМ и простым суперфосфатом).

Согласно данным таблицы 2, на нейтральной серой лесной почве целесообразно использовать простой суперфосфат и термофосфат, так как при этом содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ увеличивается на 104–116 мг/кг соответственно, а в случае ФМ – лишь на 74–77 мг/кг. На слабокислой дерново-подзолистой почве целесообразнее использовать ФМ и термофосфат (увеличение $P_2O_{5\text{подв.}}$ – на 70–85 мг/кг), в то время как при внесении простого суперфосфата значительная часть внесённого усвояемого фосфора переходит в неусвояемую форму (увеличение $P_2O_{5\text{подв.}}$ лишь на 64–66 мг/кг).

В результате вегетационных экспериментов установлено, что прибавка урожая ячменя на дерново-подзолистой почве с добавкой термофосфата составила 33%, прибавка урожая пшеницы – 29% по сравнению с контролем. Данный эффект может быть обусловлен как улучшением фосфорного питания растений, так и снижением кислотности почвы.

В таблице 3 приведены результаты экспериментов, характеризующие влияние приготовленных образцов ОМУ на свойства почвы.

Анализ полученных данных показывает, что выдерживание влажного агрозёма (контроль) в теплом помещении в течение трёх недель приводит к значительному снижению значений pH (из-за протекающих в почве микробиологических процессов). Снижение pH может способствовать некоторому повышению подвижности фосфора благодаря переходу малорастворимых фосфатов в бо-

лее растворимые гидрофосфаты. Каталазная активность закисленной почвы уменьшается, что свидетельствует о снижении интенсивности ферментативных окислительно-восстановительных процессов, содержание NO_3^- также несколько уменьшается.

Внесение в агрозём ОМУ приводит к усугублению эффекта закисления и статистически значимому повышению содержания $P_2O_{5\text{подв.}}$ на начальном этапе эксперимента. Стабилизация pH в присутствии ОМУ может быть обусловлена связыванием H^+ -ионов малорастворимыми фосфатами, а также известковыми компонентами удобрения. В конце эксперимента содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ в почве с ОМУ снижается до исходного уровня. Уменьшение подвижности фосфора, скорее всего, обусловлено связыванием фосфатов полуторными оксидами в труднорастворимые соединения, а также включением растворимых форм фосфора в метаболизм микроорганизмов. Содержание NO_3^- в почве с добавкой ОМУ возрастает на 40% через три недели после начала эксперимента. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен активизацией деятельности почвенных азотфиксаторов под влиянием входящих в состав ОМУ фосфора и микроэлементов (Co, Mo) [15]. Параллельно наблюдается повышение каталазной активности, что свидетельствует об интенсификации окислительно-восстановительных процессов. Выявленный факт в определённой степени подтверждает положительное влияние ОМУ на микробные сообщества почвы. Статистически значимого изменения содержания $K_2O_{\text{подв.}}$ в агрозёме с добавкой эфеля не выявлено.

Изучение влияния ОМУ на прорастание семян и развитие проростков тест-культур показало, что в бедном питательными вещества-

Таблица 3 / Table 3

Динамика изменения свойств агрозёма при внесении ОМУ
Dynamics of changes in the properties of topsoil when introducing OMF

Показатель / Indicator	Вариант эксперимента / Experiment option			
	1		2	
	2 сут 2 days	21 сут 21 days	2 сут 2 days	21 сут 21 days
pH _{KCl}	4,6±0,1	3,6±0,2	4,7±0,2	5,1±0,1*
$P_2O_{5\text{подв.}}$, мг/кг / $P_2O_{5\text{моб.}}$, mg/kg	180±24	221±44	356±71*	227±45
$K_2O_{\text{подв.}}$, мг/кг / $K_2O_{\text{моб.}}$, mg/kg	176±16	178±18	180±17	192±12
NO_3^- , мг/кг / mg/kg	42,7±4,1	38,0±4,2	42,4±3,5	56,4±3,7*
Каталазная активность, мл O_2 за 1 мин Catalase activity, mL of O_2 in 1 min	1,9±0,2	1,4±0,1	1,6±0,2	2,2±0,4*

Примечание: * – различия с контролем достоверны при $p \leq 0,05$.
Note: * – differences with control are significant at $p \leq 0,05$.

ми песчаном грунте добавка ОМУ привела к положительному эффекту. Биомасса ячменя, выращенного в грунте с добавкой ОМУ через три недели после посева семян была выше на 21% по сравнению с биомассой ячменя, выращенного в контрольном варианте. Для горчицы соответствующий показатель достиг 12%. Соответствующий эффект может быть обусловлен улучшением минерального питания растений в бедном грунте благодаря ОМУ, содержащему P, K, S и комплекс ценных микроэлементов. Необходимые высшим растениям связанные формы азота синтезировали почвенные микроорганизмы-азотофиксаторы.

Заключение

Выполненные исследования свидетельствуют о том, что предлагаемая в настоящей работе схема переработки низкосортных фосфоритов позволяет не только наладить производство ценных P-удобрений (термофосфатов), но и существенно повысить коэффициент использования добываемой руды за счёт переработки хвостов обогащения в бюджетные ОМУ.

Экономическая и экологическая значимость предлагаемой схемы повышается за счёт использования в качестве вторичного сырья трёх видов отходов: эфеля, серы и шламов органического синтеза, в состав которых входят NaOH и Na₂CO₃, а также и другие соединения щелочных металлов.

Технология рассчитана не только на производство синтетических P-удобрений (термофосфат), но и на производство натуральных ОМУ, пригодных для использования в органическом земледелии.

Внедрение предлагаемой технологии в производство позволит существенно расширить сырьевую фазу пригодных для промышленной переработки фосфоритов и увеличить ассортимент выпускаемых фосфорных удобрений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. Minakovsky A.F., Shatilo V.I. Acid-free method of processing phosphorites (Karatau basin) into complex fertilizers // Bulletin of the National Academy of Sciences

of Belarus. Chemical Science Series. 2018. V. 54. No. 3. P. 376–384 (in Russian). doi: 10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

2. Shatilo V.I., Minakovsky A.F. Acid-free activation of Vyatka-Kama phosphorite flour in the presence of nitrogen- and potassium-containing salts // Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series. 2019. V. 55. No. 4. P. 464–471 (in Russian). doi: 10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471

3. Syrchina N.V., Bogatyryova N.N., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Tailings of enrichment of phosphorites of the Vyatka-Kama deposit as secondary material resources for the production of natural fertilizers // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 2. P. 107–114 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-107-114

4. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166

5. Herzel H., Grevel K.D., Emmerling F., Dachs E., Benisek A., Adam C., Majzlan J. Thermodynamic properties of calcium alkali phosphates Ca(Na,K)PO₄ // Journal of Materials Science. 2020. V. 55. P. 8477–8490. doi: 10.1007/s10853-020-04615-5

6. McLachlan K.D. Nutrient problems in sown pasture on an acid soil. 3. Thermal phosphates // Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry. 1981. V. 21 (110). P. 318–325. doi: 10.1071/EA9810318

7. Chien S.H. Reactions of phosphate rocks, rhenania phosphate, and superphosphate with an acid soil // Soil Science Society of America Journal. 1978. V. 42. P. 705–708. doi: 10.2136/sssaj1978.03615995004200050009x

8. Severin M., Breuer J., Rex M., Stemann J., Adam Ch., Van den Weghe H., Kücke M. Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash // Plant Soil Environment. 2014. V. 60. No. 12. P. 555–561.

9. Mozart M.R., Sata N.P. Rock phosphate as a fertilizer for direct use in acidic soils // J. Int. Soc. Soil Science. 1971. V. 19. No. 1. P. 107–113.

10. Bennett A.C., Adams F. Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions // Soil Science Society of America Journal. 1976. V. 40. No. 1. P. 39–42. doi: 10.2136/sssaj1976.03615995004000010014x

11. Chien S.H., Black C.A. The activity concept of phosphate-rock solubility // Soil Science Society of America Journal. 1975. V. 39. No. 5. P. 856–858. doi: 10.2136/sssaj1975.03615995003900050021x

12. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 117–122 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122

13. Khuziakhmetov R.Kh., Sadykov R.R., Akhmetov T.G., Breus I.P. Thermal and acid-thermal proces-

sing of the Volga and Vyatka-Kama phosphorites for phosphoric fertilizers // Bulletin of Kazan Technological University. 2001. No. 2. P. 175–178 (in Russian).

14. Khuziakhmetov R.Kh., Miroshkin N.P. Method for producing thermophosphate // Patent RU No. 2607349.

Application No. 2015126585, 02.07.2015. Date of publication 01/10/2017. Bull. 1 (in Russian).

15. Nosrati R., Owlia P., Sadari H., Rasooli I., Malboobi M.A. Phosphate solubilization characteristics of efficient nitrogen fixing soil *Azotobacter* strains // Iran J Microbiol. 2014. V. 6. No. 4. P. 285–295.

Приглашаем принять участие в работе
**XVII Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием**
«Экология родного края: проблемы и пути их решения»

г. Киров, 26–27 апреля 2022 г.

Основные направления работы конференции:

- Экологические проблемы региона
- Экологический мониторинг состояния окружающей среды
 - Химия и экология почв
 - Экология микроорганизмов
 - Биология и экология растений
 - Биология и экология животных
 - Цифровые технологии в экологии
- Отходы производства и потребления: экологические аспекты

В рамках конференции будет проходить региональный молодёжный конкурс, посвящённый 650-летию г. Кирова «Мой любимый город».

Организаторы конференции:

Вятский государственный университет,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук.

Контакты:

<http://envjournal.ru/ecolab/knf.php>

e-mail: confbioeco@gmail.com

Тел. 8(8332)37-02-77

Ответственный секретарь

С.Ю. Огородникова