

Научная статья
УДК 504.062.2, 504.062.4, 631.893.99
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЙАММОНИЙФОСФАТНОГО УДОБРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО СЕРПЕНТИНИТА

**Ирина Петровна Кременецкая¹, Елена Константиновна Копкова²,
Анна Александровна Широкая³, Татьяна Константиновна Иванова⁴,
Марина Вячеславовна Слуковская⁵, Ольга Федоровна Гойчук⁶,
Андрей Игоревич Новиков⁷**

^{1, 2, 3, 7}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
^{4, 5, 6}Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук,
Апатиты, Россия

¹*i.kremenetskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3531-8273>*

²*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

³*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

⁴*tk.ivanova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8103-2279>*

⁵*slukovskaya.mv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5406-5569>*

⁶*o.goichuk@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0000-8756-4084>*

⁷*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Аннотация

Приведены условия получения струвита — перспективного мелиоранта-стабилизатора потенциально токсичных элементов, являющегося удобрением пролонгированного действия. Исследованы составы образцов при различных значениях pH.

Ключевые слова:

серпентинит, струвит, удобрение, ремедиация почвенного покрова

Благодарности:

авторы выражают благодарность Ольге Петровне Корытной за помощь в подготовке к экспериментальным работам.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059, проект Российского научного фонда № 24-77-10055.

Для цитирования:

Получение магнийаммонийфосфатного удобрения с использованием термоактивированного серпентинита / И. П. Кременецкая [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 224–229. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038.

Original article

PRODUCTION OF MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE FERTILIZER USING THERMOACTIVATED SERPENTINITE

**Irina P. Kremenetskaia¹, Elena K. Kopkova², Anna A. Shirokaya³,
Tat'yana K. Ivanova⁴, Marina V. Slukovskaya⁵, Ol'ga F. Goychuk⁶, Andrey I. Novikov⁷**

^{1, 2, 3, 7}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre

“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

^{4, 5, 6}Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹*i.kremenetskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3531-8273>*

²*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

³*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

⁴*tk.ivanova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8103-2279>*

⁵*slukovskaya.mv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5406-5569>*

⁶*o.goichuk@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0000-8756-4084>*

⁷*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Abstract

The conditions are presented for obtaining struvite, which is a prolonged-action fertilizer, a promising ameliorant-stabilizer of potentially toxic elements. The compositions of samples at different pH values are studied.

Keywords:

serpentine, struvite, fertilizer, soil remediation

Acknowledgments:

Thanks to Olga Petrovna Korytnaya for her help in preparing for experimental work.

Funding:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2025-0059, RNF Project No. 24-77-10055.

For citation:

Production of magnesium ammonium phosphate fertilizer using thermoactivated serpentine / I. P. Kremenetskaya [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 224–229. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038.

Введение

Ввиду особенностей Кольского региона, почвам требуется дополнительное питание, а для техногенно загрязненных территорий вблизи промышленных предприятий важно проведение ремедиации почвенного покрова. Кольский регион богат полезными ископаемыми, в частности минералами серпентиновой группы, продукты переработки и отходы которых могут послужить материалом для создания условий, благоприятствующих для восстановления растительного покрова. Серпентинит (змеевик) — горная порода, состоящая преимущественно из серпентиновых минералов — lizardita, хризотила или антигорита, имеющих общую формулу $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ или $(Mg^{2+}, Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$. Струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) — разновидность двойных фосфатов металла-аммония (ФМА), которые широко используются в качестве удобрения пролонгированного действия [1]. Струвиту уделяется большое внимание в многочисленных публикациях в связи с его значением для природных процессов, медицины, сельского хозяйства, охраны окружающей среды [2; 3]. Процесс синтеза струвита является простым, экологичным и доступным.

Применение струвита в технологиях создания растительного покрова на деградированных территориях с высоким уровнем загрязнения металлами с использованием материалов, содержащих серпентинит, является перспективным с точки зрения решения двух проблем — обеспечение растений азотом и иммобилизация экотоксикантов. Нами выдвинуто предположение, что серпентиниты могут служить источником магния для получения струвита в целях применения полученного материала для длительного обеспечения элементами питания растений на участках рекультивации. Задача исследования — подбор условий для получения струвита из серпентиновых минералов.

Материалы и методика

На этапе проведения исследований для верификации методов контроля состава комплексного минерального удобрения (КМУ) использовали осадки, полученные с применением химических реактивов: сульфат магния ($MgSO_4$) (MS), гидрофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$) (N2P), дегидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$) (NP), материалы: серпентиновый концентрат и термоактивированный серпентинит, новообразованные фазы: струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), дитмарит ($MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$), ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), фосфат магния ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$), фосфаты металла-аммония (ФМА), магний-аммоний фосфат (МАФ). Большинство установочных экспериментов выполнено с применением растворов с концентрацией 0,1 моль/л при мольном отношении $Mg:P = 1:1$.

Информацию о составе образцов получили методом растворения осадков в растворе 0,1 М HCl. Концентрацию аммония в растворе определяли полуколичественным калориметрическим методом (тест-комплект «Аммоний», ЗАО «Крисмас+», Россия) и методом капиллярного электрофореза (Капель-205, Люмэкс, Россия), P и Mg анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICPE-9000, Shimadzu, Япония), фазовый состав осадков определяли методом Ритвелда, ИК-спектры образцов (Nicolet 6700, Thermo scientific, Германия), фото-изображения частиц осадка (AxioPlan II, Carl Zeiss, видео-приставка TourCam).

Результаты

Согласно литературным данным, наиболее распространенными способами получения ФМА из водных растворов при нормальном давлении и комнатной или относительно невысоких

температурах (от 20 до 100 °С) в лабораторных и производственных условиях является смешивание растворов солей соответствующего металла и фосфатов аммония различной степени замещенности [4]. Осаждение струвита из водных сред возможно в интервале pH 6,5–11,5, но, согласно большинству использованных методик, его получают при pH 7,5–9,5. Имеет значение также молярное соотношение Mg:P, которое при проведении исследований обычно варьируют в широких пределах, например от 1:2 до 2:1. Важным параметром при осаждении струвита является пересыщение раствора [2].

Традиционным способом управления процессом осаждения струвита является регулирование pH раствором аммиака. Избыток ионов аммония также способствует более полному осаждению струвита за счет создания пересыщения по ФМА. С применением раствора аммиака получены образцы, которые отличаются значением pH среды осаждения (табл. 1). Согласно данным РФА, осадок 1-1 представлен струвитом, 1-3 — ньюберитом, в осадке 1-2 содержание струвита и ньюберита составляет соответственно 84 и 16 мас. % (рис. 1). Характерными для ньюберита являются отражения при 2Θ , °: 16,57; 18,80; 25,72; 32,90; 34,70. По интенсивности данных отражений можно оценить содержание ньюберита в осадках, содержащих МАФ.

Таблица 1

Содержание компонентов в осадках фосфатов магния-аммония

Образец	pH	Содержание компонентов в осадках						Отношение (Mg, N, P)/P,			Минеральный состав	
		мг/г			ммоль/г			моль/моль			по данным РФА, мас. %	
		Mg	P	N	Mg	P	N	Mg	P	N	Струвит	Ньюберит
1-1	9,55	180	252	180	7,50	8,13	8,00	0,94	1,02	1,00	100	0
1-2	6,10	164	230	120	6,83	7,42	5,33	0,92	1,00	0,72	84	16
1-3	4,62	146	146	0	6,08	4,71	0,00	1,29	1,00	0,00	0	100

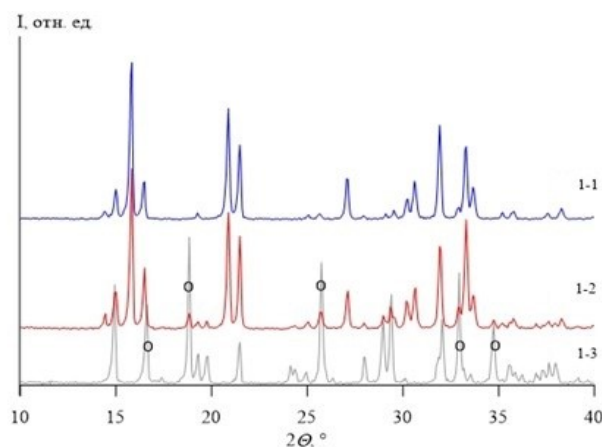


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: струвит (1-1), струвит с примесью ньюберита (1-2), ньюберит (1-3), маркером «О» отмечены рефлексы ньюберита

На основании полученных данных рассчитан состав осажденных фаз (см. табл. 1). Молярное соотношение в образце 1-1 составляет 0,94:1:1 и соответствует струвиту. В осадке 1-2 соотношение Mg:P:N = 0,92:1:0,72 и отражает наличие в нем ньюберита и струвита. В осадке 1-3 аммоний отсутствует, что является подтверждением результатов РФА о наличии в нем только ньюберита.

Изменение состава осадков, содержащих Mg, NH_4^+ , P, оказывает значительное влияние на процесс термолиза МАФ. В отличие от струвита, для ньюберита характерны меньшие суммарные потери массы и более высокая температура эндотермического эффекта (рис. 2). В образце 1-1 второму эндотермическому эффекту соответствует потери массы 16 %, данное значение совпадает с содержанием аммония, которое было определено после растворения осадка. В то же время полной деструкции МАФ с выделением NH_3 соответствует экзотермический эффект при температуре 650–750 °С.

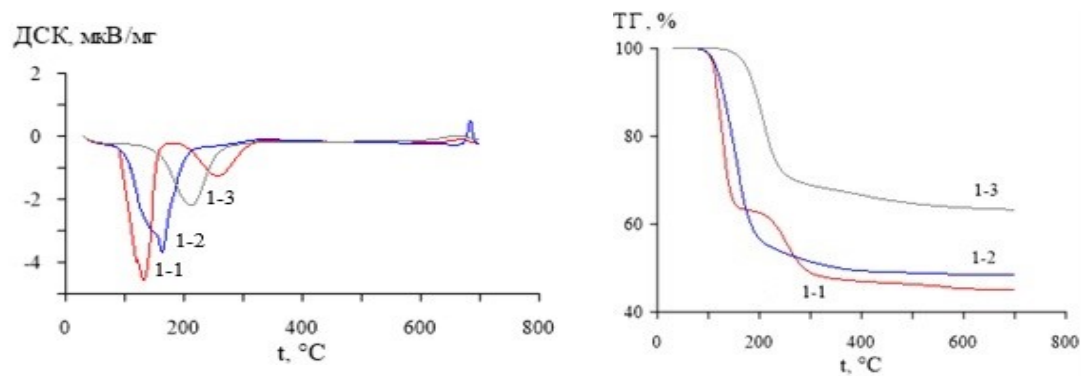


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа образцов фосфатов магния-аммония

Образование осадков в широком интервале соотношения Mg:P 0,02–2 выполнено с применением растворов MS и N2P, результаты эксперимента приведены в табл. 2. Равные объемы растворов сливали и выдерживали в течение 30 сут при температуре 2 и 22 °С при периодическом перемешивании. Температура взаимодействия не оказала влияние на состав осадков и степень извлечения аммония из растворов. На соотношение фаз в осадке влияют преимущественно кислотно-щелочные условия, при pH > 8 осадок представлен струвитом без примесей других фаз (табл. 2, рис. 3, 4).

Таблица 2

Влияние условий эксперимента на состав осадков

Образец	Концентрация исходных растворов, моль/л			Mg:P	pH	C*, мас. %	
	Mg	N	P			Ньюберит	Струвит
14-1	1	1	0,5	2	5,17	15	85
14-6	0,5	1	0,5	1	5,29	13	87
14-11	0,1	1	0,5	0,2	7,54	5	95
14-16	0,05	1	0,5	0,1	8,12	0	100
14-21	0,01	1	0,5	0,02	8,48	0	100

* C — содержание фаз в осадке.

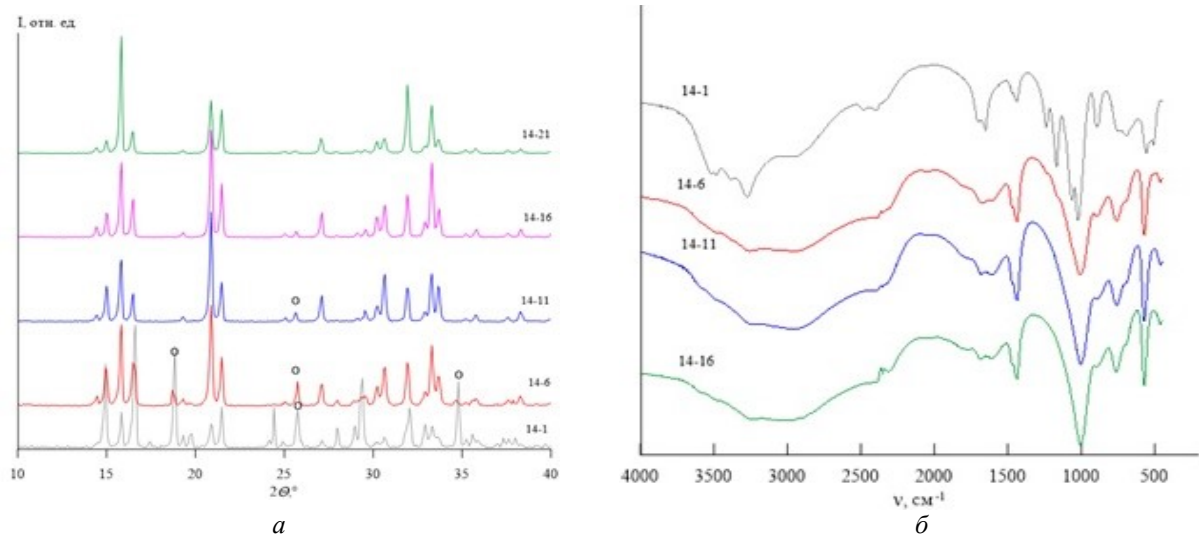


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ФМА (а), маркером «О» отмечены рефлексы ньюберита; ИК-спектры образцов фосфатов магния-аммония (б)

Отсутствие примесей в осадке 14-16, полученном при pH 8,12, подтверждено SEM-анализом (см. рис. 4). Образец 14-16 представлен стержневидными кристаллами струвита, которые образуются при относительно небольших пересыщениях раствора. Кристаллы такой формы растворяются медленнее по сравнению с дендритовыми, что соответствует требованиям, предъявляемым к удобрениям пролонгированного действия.

Важным параметром при осаждении струвита является пересыщение раствора. Контроль содержания магния и регулирование pH — наиболее простые методы индуцирования осаждения струвита. Струвит образуется согласно следующему уравнению [5]:



Уравнение (1) показывает, что при образовании струвита высвобождаются протоны, что вызывает снижение pH. Создание щелочной среды будет способствовать нейтрализации протонов и тем самым сдвигать равновесие в сторону образования струвита.

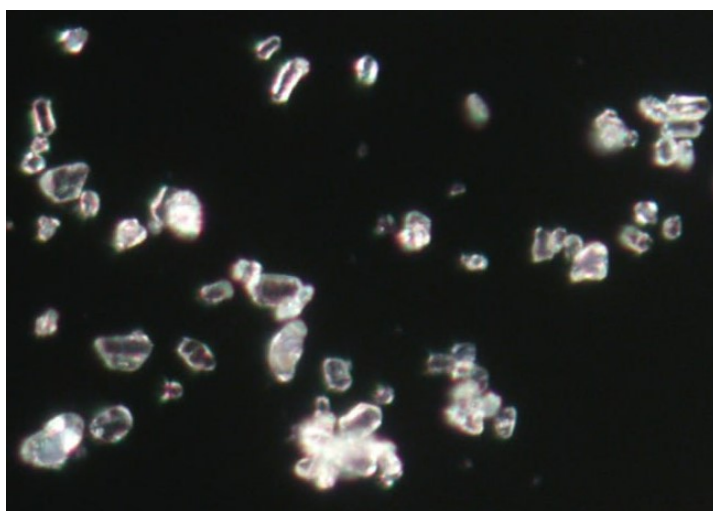


Рис. 4. Внешний вид частиц осадка 14-16 в отраженном свете

Оксид магния эффективно увеличивает pH реагирующих фаз, в системе с N2P значения pH превышают 9,1. Интерес представляют осадки, полученные в системе NP. С увеличением pH до pH > 8 (а именно 8,77) в осадке обнаружены три фазы — непрореагировавший MgO, струвит и фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (каттит). Содержание в осадке фосфата магния составляет около 42 %, струвита — 43 %, оксида магния — 15 %. Таким образом, присутствие оксида магния способствует образованию нежелательной примесной фазы — фосфата магния.

Растворенные примеси могут повлиять на процесс осаждения магнийаммонийфосфата. Концентрация Mg в системах NP примерно в два раза выше по сравнению с опытами серии NP из-за более высокого содержания H^+ (H_3O^+).

Выводы

Определены наиболее эффективные и достоверные методы контроля химического состава КМУ, а именно растворение полученных продуктов и термогравиметрический анализ. Метод рентгенофазового анализа может быть использован для предварительной оценки состава синтезированных продуктов. Определено, что эффективность осаждения фосфора выше, чем больше концентрация аммония, что особенно проявляется при pH > 7. Судя по степени извлечения аммония из растворов как NP, так и N2P, создание сильнощелочной среды для получения струвита нецелесообразно. Повышение pH способствует снижению концентрации фосфора на несколько порядков, в то время как концентрация аммония изменяется незначительно. Получение осадков следует выполнять, тщательно контролируя процедуру отмывания полученных материалов от исходных реактивов.

Список источников

1. Raju K. S., Kumar D. N. Review of approaches for selection and ensembling of GCMs // *Journal of Water and Climate Change*. 2020. Т. 11, № 3. С. 577–599.
2. Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Андреева Ю. В., Носенко Е. А., Силуянова М. Ю. Синтез струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и его применение для сорбции ионов никеля // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 12. С. 1739–1750.
3. Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А. Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94, № 10–11. С. 1283–1296.
4. Богданова В. В., Кобец О. И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (Обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 10. С. 1385–1399.
5. Chen L., Zhou C. H., Zhang H., Tong D. S., Yu W. H., Yang H. M., Chu M. Q. Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis // *Chemosphere*. 2017. V. 187. P. 302–310.

References

1. Raju K. S., Kumar D. N. Review of approaches for selection and ensembling of GCMs. *Journal of Water and Climate Change*, 2020, vol. 11, no. 3, pp. 577–599.
2. Volkhin V. V., Kazakov D. A., Leontyeva G. V., Andreeva Yu. V., Nosenko E. A., Siluyanov M. Yu. Sintez struvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i ego primeneniye dlya sorbtsii ionov nikelya [Synthesis of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and its application for nickel ion sorption]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2015, Vol. 88, No. 12, pp. 1739–1750. (In Russ.).
3. Kuznetsova Yu. V., Volkhin V. V., Permyakova I. A. Sintez struvita v vodno-solevykh sistemakh v usloviyakh vozmozhnosti obrazovaniya konkuriruyushchikh faz kristallogidratov fosfatov magniya raznogo sostava [Synthesis of struvite in water-salt systems under conditions of the possibility of forming competing phases of magnesium phosphate crystal hydrates of different composition]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2021, Vol. 94, No. 10–11, pp. 1283–1296. (In Russ.).
4. Bogdanova V. V., Kobets O. I. Sintez i fiziko-khimicheskiye svoystva fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov-ammoniya (Obzor) [Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates (Review)]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 87, No. 10, pp. 1385–1399. (In Russ.).
5. Chen L., Zhou C. H., Zhang H., Tong D. S., Yu W. H., Yang H. M., Chu M. Q. Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis. *Chemosphere*, 2017, vol. 187, pp. 302–310.

Информация об авторах

И. П. Кременецкая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. А. Широкая — младший научный сотрудник;
Т. К. Иванова — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
М. В. Слуковская — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник;
О. Ф. Гойчук — младший научный сотрудник;
А. И. Новиков — младший научный сотрудник.

Information about the authors

I. P. Kremenetskaya — PhD (Engineering), Senior Researcher;
E. K. Kopkova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. A. Shirokaya — Research Assistant;
T. K. Ivanova — PhD (Engineering), Research Assistant;
M. V. Slukovskaya — PhD (Biology), Senior Researcher;
O. F. Goychuk — Research Assistant;
A. I. Novikov — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.03.2025.