



натрия, исключить повышенную инкрустацию оборудования и повысить качество выпускаемой соды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. М.: Химия, 1986. 312 с.
2. Хуснутдинов В.А., Порфирьева Р.Т. Производство кальцинированной соды. Казань: КГТУ, 2007. 94 с.
3. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Сечин А.И. и др. Термодинамический расчет равновесных концентраций ионов кальция при удалении солей временной жесткости с применением реактивов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. № 1. С. 177–179.
4. Лановецкий С.В. Исследование способов очистки технического раствора нитрата магния от примесей // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 234–238.
5. Семенова И.В., Симонова С.В., Хорошилов А.В. Очистка воды от катионов кальция в присутствии соединений кремния // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 1. С. 25–27.
6. Пат. 2347746. РФ. Способ получения рассола для электролиза / В.К. Круглов, А.В. Селезнев, Р.Г. Мубаракوف и др. // БИ. 2009. № 6.
7. Пат. 2230029. РФ. Способ донасыщения и очистки природного подземного рассола от примесей ионов кальция и магния / О.Т. Переволочанский, Н.В. Бугрова, Г.Л. Грошев и др. // Оpubл. 2004.
8. Тимофеев К.Л., Набойченко С.С. Закономерности процессов сорбционного равновесия при извлечении цинка, кальция и магния из сточных вод аминокислотными амфолитами // Metallurg. 2013. № 2. С. 35–38.
9. Пат. 2296711. РФ. Способ очистки литийсодержащих растворов от ионов натрия и кальция / В.В. Мухин, И.В. Шемякина, Л.М. Левченко, Е.П. Муратов // БИ. 2007. № 10.
10. Pat. 5,167,939. US. Process for removing calcium and magnesium ions from an aqueous alkali chloride solution for use in membrane electrolysis / Lohrberg, Karl Dworak, Rainer // 01.12.1992.
11. Pat. 5,422,009. US. Removal of calcium from amine solutions / Hoang, Yen K. Mladenik, James Youngman, Gary // Оpubл. 1995.
12. Pat. 8,273,181. US. Process of removing calcium and obtaining sulfate salts from an aqueous sugar solution / Foody, E.T. Brian, S. Jeffrey // Оpubл. 2012.
13. Ravandi Seyed Abdolkarim Hosseini, Chegoonian Parisa, Basiri Fereshteh et al. Nanofibrous Membrane of Sulfonated Poly (ethylene terephthalate) for Removal of Metal Ions // Current Nanoscience. 2013. V. 9. № 5. P. 648–653.
14. Gao Xiaolei, Hu Yaoqiang, Guo Tan et al. Comparative Study of the Competitive Adsorption of Mg, Ca and Sr Ions onto Resins // Science & Technology. 2013. V. 31. № 1. P. 45–58.
15. Yao Zongli, Ying Chengqi, Lu Jianxue et al. Removal of K⁺, Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ from Saline-Alkaline Water Using the Microalga *Scenedesmus Obliquus* // Chinese Journal of Oceanology and Limnology. 2013. V. 31. № 6. P. 1248–1256.
16. Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Кузьминых К.Г. Исследование процесса выщелачивания флотоконцентрата хлорида калия / Вестник Пермского национального исследовательского политехнического ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2010. № 11. С. 53–61.
17. Еранская Т.Ю., Римкевич В.С. Кавитационный метод обогащения глиноземсодержащего сырья // Хим. технология. 2012. № 5. С. 291–296.

УДК 661.833

Безотходный технологический процесс получения бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения на основе фосфата калия

Д-р техн. наук О.Б. Дормешкин, д-р техн. наук Н.И. Воробьев, канд. техн. наук В.И. Шатало

Белорусский государственный технологический университет, Минск,

E-mail: naddema@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.01.2014 г.

Работа посвящена разработке конверсионного способа получения бесхлорных водорастворимых НРК удобрений на основе технических продуктов — галургического хлористого калия, экстракционной фосфорной кислоты или аммофоса.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия, бесхлорное водорастворимое комплексное удобрение, конверсия.

Введение

Интенсивное внедрение новых агрохимических технологий в тепличном овощеводстве, предусматривающих использование капиллярных систем внесения питательных элементов, потребовало разработки новых форм минеральных удобрений, не до-

пускающих наличия в их составе водонерастворимых примесей. Кроме того, эти удобрения не должны содержать в своем составе хлоридов, ввиду хлорофобности большинства овощных культур.

В специализированных овощеводческих хозяйствах Республики Беларусь используется 7 видов комплексных и 9 видов микроудобрений, более 90% которых импортируется. Ежегодно только на закупку различных видов удобрений (в том числе фосфата калия) тепличный комплекс страны расходует свыше 5 млн долларов США, что сдерживает развитие тепличного овощеводства и увеличивает себестоимость продукции. Как результат, внутренний рынок удобрений для тепличных хозяйств в Республике Беларусь и ряде стран СНГ прочно удерживается зарубежными фирмами-производителями, в частности: «Кемира Агро» (Финляндия), «Норси Гидро» (Норвегия), *Yarn* (Норвегия), *Nutri SI* (Бельгия).

Известные методы получения дигидрофосфата калия условно можно разделить на три группы (рис. 1).

Традиционная технология получения фосфата калия основана на нейтрализации термической фосфорной кислоты (ТФК) гидроксидом или карбонатом калия [1]. Однако стоимость получаемого по данной технологии продукта высока и использование его в качестве удобрения экономически невыгодно. С целью снижения себестоимости конечного продукта за счет применения более дешевых исходных реагентов компанией *Goulding Fertilizere Ltd.* предложен способ получения фосфата калия [2], предусматривающий использование в качестве сырья хлористого калия, серной кислоты и фосфорита. На Буйском химическом заводе разработан способ

получения фосфата калия на базе экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и карбоната калия [3].

Однако вышеперечисленные методы не могут быть реализованы в промышленных масштабах в стране по следующим причинам:

- ТФК, гидроксид калия, карбонат калия — являются дорогостоящими компонентами, так как их производство в республике отсутствует, следовательно, использование этих компонентов для производства удобрений экономически неоправданно;
- высокая энергоемкость, многостадийность, высокая коррозионная активность, необходимость санитарной очистки отходящих газов, содержащих хлор, создают трудности при аппаратном оформлении процесса.

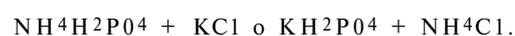
В основе другой группы методов получения дигидрофосфата калия лежит процесс катионного обмена [4]. Способ является достаточно простым технологически, однако образование разбавленных растворов, требующих последующего концентрирования, использование в качестве исходного компонента дорогостоящей



Рис. 1. Классификация способов получения фосфата калия

ТФК. а также образование трудноутилизируемого хлорида водорода, значительно ограничивают промышленное использование ионообменных методов.

Наиболее перспективными для условий республики являются конверсионные методы, основанные на реакции обменного взаимодействия между фосфорно-кислыми и калийсодержащими солями, в частности, между дигидрофосфатом аммония и хлоридом калия по следующей схеме:



Значительная разница в растворимости образующихся солей обеспечивает возможность последующего выделения целевого продукта на стадии охлаждения и кристаллизации.

Возможность переработки хлорида калия указанным методом достаточно подробно описана в литературе [5, 6], однако широкого промышленного применения для получения бесхлорных водорастворимых удобрений конверсионные методы до настоящего времени не получили. Основной причиной этого, по мнению авторов, является нерешенность ряда технических проблем, а именно: низкий выход целевого продукта; образование в качестве побочного продукта конверсионных растворов, содержащих в качестве основных компонентов хлорид аммония, а также продукты конверсии; наличие в целевом продукте при использовании в качестве исходных компонентов технических солей и кислот (аммофос, ЭФК, флотационный (галургический) хлорид калия), значительного количества водонерастворимых примесей (соединений железа, алюминия, кремнефторидов), что не позволяет использовать эти удобрения в системах капельного питания.

Авторами выполнен цикл работ по оптимизации стадий конверсии и кристаллизации на основе графоаналитического анализа многокомпонентной системы $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$, H_2P_04 - H_2O , изучены возможности получения чистых конверсионных

растворов на основе технического сырья и разработана безотходная технология получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений на основе фосфата калия. Основные результаты исследований представлены ниже.

Экспериментальная часть

Исследование и оптимизация процесса получения дигидрофосфата калия конверсией растворов дигидрофосфата аммония хлоридом калия

Изучение влияния основных технологических параметров на процесс конверсии, состав и выход продуктов проводили, используя галургический хлорид калия производства ОАО «Беларуськалий» и растворы фосфатов аммония, получение которых осуществляли нейтрализацией ЭФК аммиаком или выщелачиванием аммофоса водой. Основные результаты исследования по получению чистых растворов фосфатов аммония на базе указанных технических продуктов опубликованы в работе [7].

Результаты исследования процесса конверсии растворов фосфата аммония твердым хлоридом калия представлены в табл. 1, 2. Полученные результаты подтверждают литературные данные об образовании в системе $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-/\text{CT}$, H_2P_04 — H_2O твердых растворов фосфатов калия и аммония переменного состава как на основе аммофоса, так и на основе ЭФК, и подтверждаются данными рентгенофазового анализа.

Таблица 1. Влияние условий проведения конверсии на выход и состав твердых продуктов на основе аммофоса

Условие конверсии		Характеристика осадка						
Содержание P_2O_5 в растворе фосфатов аммония, % (мае).	Мольное соотношение $\text{K}^+:\text{NH}_4^+$	Масса (в пересчете на сухое вещество), г на 100 г раствора	Содержание компонентов (в пересчете на сухое вещество), % (мае.)				Выход по калию, %	Выход по P_2O_5 , %
			P_2O_5	NH_4^+	K^+	Cl^-		
16,0	0,75	17,75	53,80	6,36	15,80	3,60	37,67	54,66
	1,00	20,80	52,46	5,17	19,17	2,42	39,80	68,40
	1,25	23,30	51,59	3,71	20,97	2,49	40,70	76,40
	1,50	32,30	41,23	3,25	2350	9,53	50,40	82,70
20,0	0,50	29,80	54,01	8,86	13,60	2,07	49,80	73,50
	0,75	31,03	49,36	7,20	16,22	2,95	52,15	77,80
	1,00	35,33	47,68	5,61	19,15	4,07	52,60	85,50
	1,25	41,30	40,96	4,06	23,68	9,70	60,80	86,00

Основными критериями оптимизации технологического процесса конверсии являлись: выход целевого продукта, остаточное содержание хлорид-иона, а также содержание фосфата калия в продукционном осадке. Очевидно, что содержание хлора должно быть минимальным, а выход целевого продукта и содержание в нем фосфата калия стремиться к максимуму.

Анализ характера изменения выхода продукта и степени использования P_2O_5 и калия показал, что их значения возрастают с увеличением концентрации исходного раствора фосфатов аммония и количества вводимого хлорида калия, что является закономерным. При повышении соотношения $K^+ : NH_4^+$ в исходной смеси наблюдается переход непрореагировавшего хлорида калия в осадок, что приводит к резкому повышению содержания хлорид-иона в конечном продукте. Причем снижение концентрации исходного раствора фосфата аммония приводит к возрастанию соотношения $K^+ : NH_4^+$, обеспечивающего минимальное содержание хлора в продукте.

С целью теоретического обоснования и подтверждения полученных экспериментальных результатов выполнен графоаналитический анализ конверсионного процесса с использованием диаграмм растворимости в системе $NH_4^+, K^+ // CГ, H_2P_0_4 - H_2O$ по методике, предложенной в работе М.И. Равича и З.В. Поповой [5].

Графические построения и расчеты проводили на фоне диаграммы солидуса. Изолинии солидуса на диаграмме соединяют точки жидких фаз, в равновесии с которыми находится твердая фаза одного и того же состава. Цифры указывают содержание дигидрофосфата аммония в твердой фазе, соответствующей данной изолинии.

Для точек исследуемых составов предварительно выполнялись вспомогательные построения (рис. 2). Расчеты проводили для растворов

Таблица 2. Влияние условий проведения конверсии на выход и состав твердых продуктов на основе экстракционной фосфорной кислоты

Условия конверсии		Характеристика осадка						
Содержание P_2O_5 в растворе фосфатов аммония, % (мас).	Мольное соотношение $K^+ : NH_4^+$	Масса (в пересчете на сухое вещество), г на 100 г раствора	Содержание компонентов (в пересчете на сухое вещество), % (мас.)				Выход по калию, %	Выход по P_2O_5 , %
			P_2O_5		K^+	СГ		
16,0	0,75	10,87	53,80	7,24	15,68	1,38	24,29	36,64
	1,00	16,55	52,60	4,23	20,74	2,09	33,80	55,11
	1,25	19,53	49,54	3,95	22,80	4,58	39,60	66,20
19,5	0,75	22,65	53,37	7,18	14,72	1,75	36,50	61,65
	1,00	26,40	51,91	5,13	19,05	1,91	40,36	70,56
	1,25	32,08	43,84	4,18	24,36	8,06	51,37	71,83
24,5	0,50	29,97	55,93	9,75	11,35	1,61	44,74	67,97
	0,75	38,00	49,86	7,31	16,33	4,06	51,37	77,40
	1,00	45,92	42,30	6,17	22,89	12,10	67,70	79,20

с концентрацией 16, 20 и 25% P_2O_5 при стехиометрическом количестве вводимого хлорида калия. Состав исходного раствора, соответствующего эквимольному соотношению исходных реагентов, отображается на диаграмме точкой O , которая находится в области существования твердых растворов дигидрофосфатов калия и аммония, следовательно, при охлаждении раствора в твердую фазу в первую очередь будут выделяться именно эти соединения.

При эквимольном соотношении исходных реагентов содержание дигидрофосфата аммония в твердых растворах изменяется от 35 до 45%, в зависимости от количества воды, введенной в систему.

Для определения точки, соответствующей составу жидкой фазы (ликвидуса), образующейся при кристаллизации твердых растворов с содержанием $NH_4H_2P_0_4$ 38%, из точки « $'$ » (точка твердой фазы с содержанием $NH_4H_2P_0_4$ 38%) через точку O строится коннода до пересечения с изолинией солидуса, соответствующей содержанию в твердой фазе 38% $NH_4H_2P_0_4$ (точка a).

Таким образом, при охлаждении исходного состава O до 25 °С и кристаллизации твердой фазы состав ликвидуса (жидкой фазы) изображается точками a, b, c или d в зависимости от состава твердой фазы (38, 40, 42, 44% $NH_4H : PO_4$, >. Следовательно, линия $Oabcd$ представляет собой геометрическое место точек составов ликвидуса, отвечающих раствору O . По диаграмме

находим точку n' , которая отвечает искомому составу кристаллизующегося твердого раствора. Аналогичным образом получаем точку m' соответствующую составу твердых растворов, выделяющихся при охлаждении исходного раствора O , с содержанием P_2O_5 — 20%. Таким образом, состав твердых растворов, отвечающих точке n' — 42,3% $NH_4H_2PO_4$; 57,7% KH_2PO_4 , точке m' — 44,5% $NH_4H_2PO_4$; 55,5% KH_2PO_4 . Это свидетельствует о том, что с уменьшением количества воды, вводимой в систему, твердые растворы обогащаются по дигидрофосфату аммония, а содержание дигидрофосфата калия соответственно снижается.

По соотношению отрезков $On/n'n'$ и $Om/m'm'$ определяется количество твердой фазы, полученной при конверсии растворов с содержанием 16 и 20% P_2O_5 стехиометрической нормой хлорида калия. Выходы осадков калийаммонийфосфата, рассчитанные на основании равновесной диаграммы, составили 24,5 и 36,8 г на 100 г раствора фосфатов аммония, соответственно, что несколько выше, чем получено экспериментально. Это может быть обусловлено тем, что мольное соотношение $NH_3:NH_4H_2PO_4$ в дигидрофосфате аммония составляет 1,0. В реальных системах на основе аммофоса и ЭФК это соотношение составляет 1,13...1,17, что обусловлено присутствием в них наряду с дигидрофосфатом аммония некоторого количества гидрофосфата аммония, который не взаимодействует с хлоридом калия. По этой причине реальный выход твердых растворов ниже теоретического, рассчитанного по диаграмме растворимости.

Таким образом, результаты графоаналитического расчета подтверждают экспериментальные данные и позволяют сделать следующие выводы: при увеличении концентрации исходного раствора фосфата аммония при равном мольном соотношении $K^+ : NH_4^+$ кристаллизующиеся твердые растворы дигидрофосфатов калия и аммония обогащаются по дигидрофосфату аммония; количество воды, вводимой в систему, должно быть достаточным, чтобы избежать при кристаллизации перехода в твердую фазу хлорсодержащих солей, что соответствует полученным экспериментальным данным. Кроме того, наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов позволяет, путем изменения

технологических параметров процесса конверсии, целенаправленно изменять соотношение между питательными элементами. Возможность регулирования состава и соотношения питательных элементов является важным преимуществом данного вида удобрений, поскольку позволяет удовлетворять физиологические требования к питанию растений на различных стадиях его развития.

С целью повышения качества продукта за счет снижения содержания хлора исследован процесс отмывки осадка от хлорид-иона водой и раствором фосфата аммония. Установлено, что остаточное содержание хлора в производственном осадке снизилось до 0,2...0,5%. Одновременно со снижением содержания хлора в осадке отмечается увеличение суммарного содержания питательных компонентов с 75 до 85%.

Утилизация побочных продуктов (организация безотходной технологии)

Одной из главных проблем, препятствующих широкому внедрению конверсионных процессов получения бесхлорных удобрений на базе хлорида калия, является образование отработанных маточных растворов. В предлагаемой технологии наряду с отработанными маточными растворами на стадии разделения суспензии после выщелачивания аммофоса или аммонизации ЭФК образуются фторфосфатные шламы.

Авторами проанализированы известные методы утилизации маточных конверсионных растворов, однако ни один из них не может быть рекомендован для практического внедрения ввиду высокой энергоемкости и материалоемкости, поскольку в их основе лежат процессы упарки. Исключение стадии выпарки маточного раствора позволит значительно упростить технологию и снизить энергетические затраты.

На 1 т водорастворимого удобрения образуется 4...5 т маточного раствора и 700...800 кг шлама с влажностью 50...55%. Состав фторфосфатных шламов и конверсионных растворов, образующихся при оптимальных условиях ведения конверсии, представлен в табл. 3.

Выполненный анализ возможных направлений переработки конверсионных растворов показал, что наиболее рациональным направлением является использование их вместе

Таблица 4. Химический состав водорастворимых бесхлорных NPK удобрений

Вид осадка	I ~ г _{2С/5}	Состав (в пересчете на сухое вещество), мас. %						
		N	K ₂ O	Cl-	sof-	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F"
До промывки	44,37	3,76	28,08	7,70	не опред	не опред	не опред	не опред
После промывки водой	49,90	2,29	27,50	0,65	5,16	0,106	0,022	0,11
<u>После промывки раствором фосфата аммония</u>	<u>51,20</u>	<u>4,33</u>	<u>22,66</u>	<u>0,88</u>	<u>6,07</u>	<u>0,120</u>	<u>0,021</u>	<u>0,21</u>

С целью проверки возможности осуществления разрабатываемого способа в производственных условиях и отработки отдельных технологических стадий совместно с Республиканским центром проблем человека Белорусского государственного университета была создана опытная установка и проведены серии опытно-промышленных испытаний предлагаемой технологии. Результаты этих испытаний представлены в табл.4.

Наработанные в результате испытаний партии водорастворимых бесхлорных NPK-удобрений (1500 кг) и СЖКУ марок 12:6:7, 10:5:15 (500 кг) были переданы на агрохимические испытания.

*Агрохимическая эффективность
полученных продуктов*

Агрохимические испытания водорастворимого бесхлорного комплексного удобрения на основе фосфата калия проводили в Институте овощеводства НАН РБ в ангарных пленочных теплицах с использованием оборудования капельного полива фирмы «Лукомет» (Польша). При закладке опытов использованы районированный сорт томата Вежа и гетерозисный гибрид огурца F1 Янус.

Введение удобрений осуществляли в виде питательных растворов, в состав которых кроме исследуемого удобрения на основе фосфата калия также входили кальциевая и калиевая селитра. В качестве растворов сравнения использовали питательные растворы, приготовленные на основе удобрений импортного производства: растворина А, кристалона красного и коричневого.

Учет урожайности по исследуемым культурам показал, что эффективность питательных растворов, приготовленных на базе разработанного удобрения, находится на уровне, а на некоторых питательных грунтах даже превосходит эффективность питательных растворов на ос-

нове импортных удобрений. Особое внимание уделялось анализу работы фильтров и капельниц системы капельного полива, так как это определяет надежность и долговечность работы системы в целом. Выявлено, что оборудование работало четко, без сбоев, на фильтрующем материале отсутствовал какой-либо осадок.

Агрохимические испытания опытных образцов СЖКУ марок 10:5:15 и 12:6:7, полученных на основе отработанных маточных растворов и фторфосфатных шламов, проводились Институтом почвоведения и агрохимии НАН РБ в полевых опытах.

Исследования, проведенные на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве, при возделывании яровой пшеницы сорта Контеса и ярового ячменя сорта Дзивосны показали, что удобрения NPK — 10:5:15 и 12:6:7 — имели практически равную эффективность со стандартными минеральными удобрениями (мочевина, аммонизированный суперфосфат, хлористый калий).

Заключение

Выполненные исследования позволили установить оптимальный технологический режим получения водорастворимого бесхлорного удобрения на основе фосфата калия высокого качества путем конверсии растворов фосфата аммония, полученных на основе технических продуктов — аммофоса или экстракционной фосфорной кислоты, твердым хлоридом калия по безотходной технологии, исключающей стадию выпарки маточных растворов. Показана возможность регулирования соотношения основных питательных элементов в удобрении путем изменения концентрации растворов фосфатов аммония и соотношения реагирующих компонентов. Предложено получение на базе отработанных маточных растворов и фосфатных шламов суспендированных жидких комплексных удобрений с общим содержанием

питательных веществ до 30%. Разработанный способ является принципиально новым, что подтверждено патентами Республики Беларусь [9,10].

Результаты опытно-промышленных испытаний показали высокую технологичность разработанного процесса. Качество полученных продуктов соответствует требованиям технических условий ТУ РБ 100643856.003-2004 «Удобрение бесхлорное водорастворимое комплексное на основе фосфата калия» и ТУ РБ 100643856.004—2004 «Удобрения суспендированные жидкие комплексные».

Результаты агрохимических испытаний позволили сделать вывод, что полученное комплексное удобрение на основе фосфата калия по своей агрохимической эффективности находится на уровне импортируемых аналогов и успешно может использоваться в системах капельного полива в тепличных хозяйствах республики. Агрохимическая эффективность суспендированных жидких комплексных удобрений, полученных на основе маточных конверсионных растворов и фторфосфатных шламов, находится на уровне, а в некоторых опытах даже превышает эффективность аналогичных видов стандартных удобрений.

Выполненный комплекс исследований может служить основой для практического внедрения безотходной конверсионной технологии получения бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения для тепличного хозяйства на основе продуктов отечественного производ-

ства. Выполненное проектным институтом ОАО «Белгорхимпром» технико-экономическое обоснование подтвердило экономическую целесообразность создания промышленной установки по получению бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения на основе фосфата калия конверсионным методом и организации его промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Вольфович СИ., Черепанова Л.С.** Фосфаты калия // Минеральные удобрения и серная кислота // Тр. НИУИФ. 1973. Вып. 221. С. 147-155.
2. **Шульженко Е.А., Соколов А.В.** Производство бесхлорных удобрений за рубежом: Обзор, информ. М.: НИИТЭХИМ, 1973, 88 с.
3. **Пат. 2164494.** РФ. Способ получения монокалийфосфата / П.Н. Новиков, К.Н. Овчинникова, Р.И. Уманский. // Оубл.
4. **Архипов У.А., Лутпилаев Ф., Гафурова М.Л., Амирова Л.Н.** Получение удобрения из хлористого калия и фосфорной кислоты ионообменным методом // Доклады АН УзССР. 1978. № 5. С. 28-29.
5. **Равич М.И., Попова З.В.** Поле твердых растворов фосфатов калия и аммония в водной взаимной системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} \leftrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при 0 °С // ИСФХА. 1941. Т. 14. С. 373-386.
6. **Курнаков Н.С., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я.** Твердые растворы фосфатов калия и аммония // ИСФХА. 1947. Т. 16. Вып. 3. С. 108-126.
7. **Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Шатило В.И.** Исследование возможности получения чистых растворов фосфатов аммония на основе технических продуктов // Тр. БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. Минск: БГТУ. 2002. Вып.Х. С. 145-151.
8. **Кочетков В.Н.** Производство и применение жидких комплексных удобрений. М.: Агропромиздат. 1986. 296 с.
9. **Пат. 7282.** РБ. Способ получения водорастворимых бесхлорных сложных удобрений / Н.И. Воробьев, О.Б. Дормешкин, В.И. Шатило и др. // Оубл.
10. **Пат. 7410.** РБ. Способ получения сложных водорастворимых НРК удобрений с низким содержанием хлора / Н.И. Воробьев, О.Б. Дормешкин, В.И. Шатило. // Оубл. 2011

ВНИМАНИЕ!

Уважаемый читатель, Вы получили номер журнала с голограммой на первой стороне обложки. Это означает, что этот экземпляр журнала является оригинальным, выпущенным научно-техническим издательством ООО «Наука и технологии». Если голограмма отсутствует, экземпляр журнала — контрафактный. В этом случае убедительная просьба сообщить в издательство, в какой фирме был приобретен этот экземпляр журнала, по телефону (495) 223-09-10, факсу (499) 164-47-74 или e-mail: market@nait.ru.

Заранее благодарим за сотрудничество.