

**ОБЗОРНЫЙ АНАЛИЗ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ****И.О. Попов, Д.А. Пагалешкин, П.С. Федотов, В.М. Колпаков**

Илья Олегович Попов (ORCID 0009-0009-6602-0809)*, Денис Александрович Пагалешкин (ORCID 0009-0003-8652-5229), Павел Сергеевич Федотов (ORCID 0009-0000-6835-6968), Вячеслав Михайлович Колпаков АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова», Северное шоссе, 75, Череповец, Российская Федерация, 162625
E-mail: Popov-Elias@yandex.ru*, DPagaleshkin@phosagro.ru, fepes@yandex.ru, VKolpakov@phosagro.ru

В статье выполнен обзор актуальных научных работ по разработке технологий, результатов экспериментальных исследований и теоретических основ производства водорастворимых фосфорсодержащих удобрений: моноаммонийфосфата, диаммонийфосфата, монокалийфосфата. Производство водорастворимых удобрений, в особенности фосфорсодержащих, является активно развивающейся областью химической технологии, что подтверждается пусками новых и увеличением мощностей уже существующих производств. Выделены основные способы получения подобных удобрений в промышленной практике: конверсионные, нейтрализационные и очистка гранулированных удобрений. Отдельно рассмотрен способ, при котором выделение кристаллического продукта после стадии нейтрализации осуществляется с применением органической фазы, выполняющей роль высаливающего агента. Выделены достоинства и недостатки способов, особое внимание уделено утилизации побочных продуктов и возможности организации безотходного производства. По результатам анализа авторами сделан вывод о том, что нейтрализационный способ, являющийся наиболее технологически сложными, лучше всего подходит крупным предприятиям, обладающим собственным производством экстракционной фосфорной кислоты, в то время как способ, основанный на очистке гранулированных удобрений, будет лучше всего применим в условиях локальных производств, как самый простой в организации и не требующий использования дополнительных сырьевых компонентов. Конверсионный способ, позволяющий производить широкий спектр удобрений без изменения технологической схемы, подойдет для производств, стремящихся к расширению ассортимента и нацеленных на производство различных продуктов. Данная статья систематизирует актуальные материалы по получению водорастворимых фосфорсодержащих удобрений и может быть использована для определения уровня разработанности проблемы при выполнении литературного обзора и планировании исследовательских работ.

Ключевые слова: моноаммонийфосфат, монокалийфосфат, диаммонийфосфат, водорастворимые удобрения, удобрения, кристаллизация, конверсия, нейтрализация, экстракционная фосфорная кислота

**THE REVIEW OF AVAILABLE TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION
OF WATER SOLUBLE PHOSPHORUS-CONTAINING FERTILIZERS****I.O. Popov, D.A. Pagaleshkin, P.S. Fedotov, V.M. Kolpakov**

Ilya O. Popov (ORCID 0009-0009-6602-0809)*, Denis A. Pagaleshkin (ORCID 0009-0003-8652-5229), Pavel S. Fedotov (ORCID 0009-0000-6835-6968), Viacheslav M. Kolpakov
Joint Stock Company «The Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov», Severnoe shosse, 75, Cherepovets, 162625, Russia
E-mail: Popov-Elias@yandex.ru*, DPagaleshkin@phosagro.ru, fepes@yandex.ru, VKolpakov@phosagro.ru

The article presents a review of current scientific works on the development of technologies, experimental research results and theoretical foundations for the production of the main water-soluble phosphorus-containing fertilizers: monoammonium phosphate, diammonium phosphate and monopotassium phosphate. The production of water-soluble fertilizers, especially phosphorus-containing ones, is an actively developing area of chemical technology, which is confirmed by the launch of new and the increase in capacity of existing production facilities. The main methods for obtaining these compounds in industrial practice are indifitied: conversion, neutralization and purification of granulated fertilizers. A separate method is indifitied in which the release of crystalline product after neutralization stage is carried out using an organic phase acting as a salting agent. Based on the results of the analysis, the authors concluded that the neutralization method, which is the most technologically complex, is the best suited for large enterprises with their own production of wet-process phosphoric acid, while the method based on the purification of granulated fertilizers will be best applied in the conditions of small local production, as the simplest in organization and not requiring the use of additional raw materials. The conversation method, which allows producing a wide range of fertilizers without changing the process flow chart, is suitable for productions seeking to expand the range and aimed at producing various products. This article systematizes current materials on the production of water-soluble phosphorus-containing fertilizers and can be used to determine the level of development of the problem when performing a literature review and planning scientific work.

Keywords: monoammonium phosphate, monopotassium phosphate, diammonium phosphate, water-soluble fertilizers, fertilizers, crystallization, conversion, neutralization, wet-process phosphoric acid

Для цитирования:

Попов И.О., Пагалешкин Д.А., Федотов П.С., Колпаков В.М. Обзорный анализ доступных технологий водорастворимых фосфорсодержащих удобрений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 6–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.8f.

For citation:

Popov I.O., Pagaleshkin D.A., Fedotov P.S., Kolkpakov V.M. The review of avalible technologies for the production of water soluble phosphorus-containing fertilizers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 6–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.8f.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных тенденций в современном сельском хозяйстве является интенсификация растениеводства за счет возрастающего применения технологии фертигации, суть которой состоит в одновременном проведении минерального и водного питания растений. Внесение удобрений с помощью систем фертигации позволяет значительно экономить воду, удобрения и рабочую силу, а также повысить степень использования питательных веществ. Актуальность использования фертигации возрастает в условиях увеличения площадей защищенного грунта и при переходе от грунтового выращивания овощей к различным видам гидропоники, что делает необходимым более тщательный подход к выбору минеральных удобрений [1-3].

Основными требованиями к применяемым в системах фертигации удобрениям становятся их полная растворимость в воде и отсутствие в составе балластных компонентов, что позволяет обеспечивать растения необходимым количеством

элементов питания при минимальной концентрации питательного раствора по растворенным веществам. Также важным требованием является низкое содержание хлоридов, поскольку часть культур, при выращивании которых применяются водорастворимые удобрения (овощные культуры и фруктовые деревья) являются хлорофобными [1, 2].

Повышение степени использования питательных веществ является особенно актуальным применительно к фосфорсодержащим удобрениям, так как соединения фосфора легко связываются почвенными катионами, в результате сезонная эффективность использования фосфора составляет менее 20%. При применении технологии капельного орошения эффективность использования фосфора значительно увеличивается за счет более равномерного многократного внесения небольших порций в течение всего периода роста растения. Однако наиболее часто используемые фосфорсодержащие удобрения не всегда являются полностью растворимыми в воде, провоцируя выпадение осадков и засорение системы капельного ороше-

ния. В связи с чем для фертигационных систем полива требуются специальные полностью растворимые в воде фосфорсодержащие удобрения [4]. Самыми распространенными из них (по данным компании Прауон на 2018 год на долю этих удобрений приходилось не менее 91% рынка) являются:

– моноаммонийфосфат (МАФ, дигидроортофосфат аммония, monoammonium phosphate, MAP). Химическая формула: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NPK формула: 12-61-0;

– монокалийфосфат (МКФ, монофосфат калия, дигидроортофосфат калия, дигидрофосфат калия, monopotassium phosphate, MKP). Химическая формула: KH_2PO_4 , NPK формула: 0-52-34;

– диаммонийфосфат (ДАФ, гидрофосфат аммония, diammonium phosphate, DAP. Химическая формула: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), NPK формула: 21-53-0.

Кроме применения в качестве водорастворимых фосфорсодержащих удобрений рассматриваемые вещества применяются в различных областях промышленности в качестве технических солей. Например, моноаммонийфосфат может применяться в качестве компонента огнетушащих порошков [5].

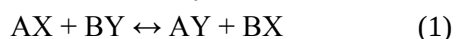
В настоящее время отечественные производители наращивают производство водорастворимых удобрений и, в частности, различных фосфорсодержащих марок. В 2022 г. ООО «Алмаз удобрения» (г. Лермонтов) нарастило объем производства моноаммонийфосфата до 40 тыс. т за 9 мес. (увеличение производительности на 27%). По состоянию на 2022 г. также практически завершена реализация проекта по увеличению производства монокалийфосфата до 1800 т/мес. [6].

В 2023 г. филиал «ВМУ» АО «ОХК «Уралхим» в г. Воскресенск запустил производство монокалийфосфата с производительностью 72 т/сут. [7]. В 2023 г. также было запущено производство водорастворимого моноаммонийфосфата в Волховском филиале АО «Апатит» (г. Волхов) [8].

Целью данного обзора является систематизация и анализ актуальных работ, посвященных разработке технологий наиболее востребованных водорастворимых фосфорсодержащих удобрений. Все способы с учетом лежащих в их основе процессов условно могут быть разделены на конверсионные, нейтрализационные и способы с очисткой гранулированных удобрений. Ниже будет подробно рассмотрен каждый способ.

КОНВЕРСИОННЫЕ СПОСОБЫ

Конверсионные способы основаны на обменном взаимодействии между солями по схеме:



с образованием двух солей с различной растворимостью с выделением целевого продукта на стадии упаривания или кристаллизации [9].

При получении монокалийфосфата в качестве калийной соли чаще всего используется хлористый калий, в то время как в качестве фосфорсодержащего компонента могут использоваться различные вещества. Авторами ряда работ [2, 9-11] проведены исследования по разработке технологии производства водорастворимого комплексного удобрения на основе монокалийфосфата с проведением выщелачивания аммофоса и фильтрации полученной суспензии. Отмечается, что суспензия аммофоса, полученная при репульпации, обладает лучшими фильтрующими свойствами по сравнению с полученной при аммонизации фосфорной кислоты [2].

Процесс получения удобрения на основе монокалийфосфата по предлагаемой схеме состоит из следующих стадий [10]:

- получение суспензий фосфатов аммония нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты или выщелачиванием аммофоса;
 - разделение суспензии;
 - конверсия раствора фосфата аммония путем проведения обменной реакции с хлоридом калия:
- $$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 + \text{KCl} \leftrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \quad (2)$$
- кристаллизация продукта при охлаждении раствора;
 - фильтрация и промывка осадка;
 - переработка маточного раствора.

Следует отметить, что в качестве продукта образуется не чистый монокалийфосфат, а твердый раствор дигидрофосфата калия и аммония, с содержанием азота (в пересчете на N) на уровне от 1 до 7% – калийаммонийфосфат. Содержание азота может варьироваться в зависимости от условий получения и промывки. Описан [2] результат опытно-промышленных испытаний на опытной установке по производству калийаммонийфосфата из аммофоса и хлорида калия, приводится материальный баланс производства, калькуляция себестоимости. Необходимо отметить, что по результатам испытаний было получено удобрение с содержанием нерастворимого остатка на уровне 0,27-0,34% масс., что выше, чем в среднем требования к водорастворимому монокалийфосфату (не более 0,1% масс.).

Авторами работ [12, 13] проводились схожие исследования по определению технологических параметров получения (температура, соотношение KCl к $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) монокалийфосфата из чистых хлорида калия и моноаммонийфосфата.

Использование фосфатного раствора, образовавшегося после репульпации аммофоса и отделения твердой фазы, встречается также в работе [14], в которой описано получение фосфатов щелочных металлов, в том числе монокалийфосфата, путем обработки неочищенного аммофоса и монокальцийфосфата карбонатами или гидроксидами щелочных металлов в водной среде и фильтрацией образовавшейся суспензии. Фильтрат перерабатывается с получением целевого продукта, твердая фаза сушится с получением пролонгированного фосфорсодержащего удобрения.

В качестве альтернативы фосфату аммония некоторыми авторами предлагается использовать дигидрофосфат натрия (мононатрийфосфат):



В работе [15] описана принципиальная схема технологического цикла (см. рис. 1).

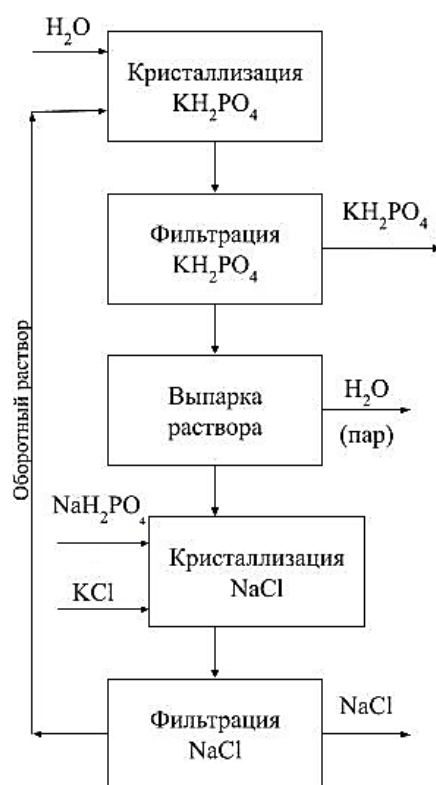


Рис. 1. Принципиальная схема технологического цикла получения монокалийфосфата [15]

Fig. 1. Schematic diagram of the technological cycle for obtaining monopotassium phosphate [15]

К оборотному раствору добавляется вода для предотвращения выпадения хлоридов, после чего раствор охлаждают и отделяют МКФ, после чего раствор упаривают и добавляют эквимолекулярную смесь хлорида калия и мононатрийфос-

фата. Из полученного раствора при 100 °С кристаллизуют и отделяют хлорид натрия, после чего оборотный раствор возвращается в начало процесса.

Отмечается, что в качестве исходного сырья возможно использование сильвинита.

В работе [16] описана возможность получения раствора мононатрийфосфата как полупродукта при производстве монокалийфосфата путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) содой и отделения осадка примесей, выделившихся в твердую фазу при нейтрализации, что позволяет провести дополнительную очистку ЭФК при получении монокалийфосфата. Авторами указывается возможность введения исходных реагентов на одной стадии либо с введением реагентов пошагово после кристаллизации монокалийфосфата.

В работах [17, 18] приводятся результаты исследования по разработке технологии получения монокалийфосфата с применением сырья Узбекистана по похожей схеме: в циркуляционный раствор добавляется раствор дигидрофосфата натрия, полученный при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты карбонатом натрия, и флотационный хлорид калия, после чего раствор упаривается до выпадения хлорида натрия. После отделения хлорида натрия раствор охлаждается с получением монокалийфосфата. Маточный раствор поступает в начало процесса. В работе [17] приводятся результаты опробования технологии на тестовой установке – было наработано 50 кг монокалийфосфата с содержанием нерастворимого остатка 0,01% масс., (среднее требование по уровню содержания нерастворимого остатка в монокалийфосфате – не более 0,1% масс.).

Монокалийфосфат и моноаммонийфосфат возможно получать также методом ионнообменной конверсии. Сущность процесса заключается в гетерогенной реакции между катионом твердой фазы (катионитом) и катионом жидкой фазы. В колонне, заполненной катионитом, сначала происходит обработка раствором фосфорной кислоты с получением продукционного монокалийфосфата (стадия катионного обмена), а затем раствором калийной соли (стадия регенерации катионита). Полученный раствор упаривают, отделяемые кристаллы продукта сушат [2]. В источнике [19] приводится описание результатов исследований по получению монокалийфосфата: Экстракционная фосфорная кислота очищается на ионообменных колонках, очистка в которых проходит на основе эффекта удерживания кислоты. Полученную очищенную кислоту используют при производстве удобрений. Процесс

получения монокалийфосфата происходит последовательно в несколько стадий: калийная форма катионита обрабатывается фосфорной кислотой, получившаяся водородная форма – раствором соды, с получением натриевой формы, которая затем обрабатывается хлоридом калия. Таким образом, совместно с получением продукционного монокалийфосфата образуется побочный продукт в виде раствора хлорида натрия.

В [20] приводится информация о предлагаемой принципиальной технологической схеме процесса с получением методом ионнообменной конверсии из ЭФК, аммиачной селитры, кальцинированной соды, серпентинита, серной кислоты и хлорида калия с получением широкой линейки продуктов, включающей в себя МКФ, МАФ, сульфат магния и нитрат калия. Производительность единичного модуля оценивается в 10000 т/г. суммарно по всем продуктам, из которых 4500 т/г. приходится на МКФ и 2000 т/г. на МАФ. В источнике так же описано проведение в ООО “Еврохим – БМУ” пилотных испытаний на установке по очистке экстракционной фосфорной кислоты производительностью 30 л/ч. По результатам испытаний удалось получить очищенную фосфорную кислоту и выделить концентрат редкоземельных металлов. Наилучших результатов удалось достичь по очистке от соединений магния, содержание которого удалось снизить более чем в 10 раз. Испытания по производству бесхлорных удобрений выполнены в НПП “Радий”.

Преимуществами конверсионного способа являются:

- относительная простота схемы;
- отсутствие высоких температур при реализации схем без стадии упаривания раствора;
- возможность использования различных сырьевых компонентов и варьирования состава конечного продукта;
- возможность получения нескольких продуктов без изменения схемы, например, нитрата калия, находящего применение как в качестве ценного водорастворимого НК удобрения, так и в качестве технического продукта [2, 15, 21]. При использовании в качестве исходных продуктов двух солей появляется возможность исключить переработку руды и производство экстракционной фосфорной кислоты, таким образом позволяя организовать производство без собственного источника фосфора и снизить категоричность производства.

Недостатками конверсионных методов являются низкий выход продукта, необходимость утили-

зации значительных количеств конверсионного раствора [9], для чего может потребоваться организация побочного производства, а также использование в качестве сырья водорастворимых веществ, имеющих достаточно высокую цену. При использовании в качестве сырья технических продуктов, таких как аммофос или экстракционная фосфорная кислота, требуется введение дополнительных стадий очистки. При этом в готовом продукте будут присутствовать примеси веществ, поступающих на конверсию – хлорида калия и солей натрия, что приводит к загрязнению готового продукта нежелательными примесями хлора и натрия. В качестве решений по утилизации побочных продуктов предлагается организация производства суспендированных жидких комплексных удобрений [2], производство твердых гранулированных удобрений за счет смешения маточного раствора с аммофосом, карбамидом и хлоридом калия [9] или производство жидких NPK-удобрений марки 4–5–15 путем добавления 6% карбамида [22].

Применение ионообменных смол позволяет использовать экстракционную фосфорную кислоту без необходимости использования фосфорсодержащей соли, что позволяет упростить производство. В то же время потребуются закупка новых и утилизация использованных ионообменных смол, что увеличивает издержки производства. Также следует отметить, что готовые продукты и побочные продукты будут образовываться в виде растворов, и для получения их в товарной форме потребуется упарка, что снижает энергоэффективность схемы.

В целом, применение конверсионных схем, по мнению авторов, является целесообразным для небольших производств при доступности фосфатных солей, являющихся побочным или промежуточным продуктом другого производства, например, мононатрийфосфата, который возможно получить в качестве полупродукта при производстве поли- или ортофосфатов натрия, а также при наличии или возможности организации на предприятии производства жидких или суспендированных удобрений.

НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ

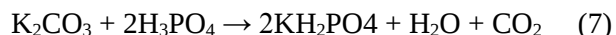
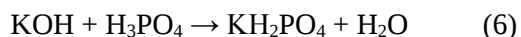
Нейтрализационные способы основаны на прямой нейтрализации фосфорной кислоты с последующими упариванием полученного раствора и кристаллизацией готовой соли.

Чистые соли могут быть получены напрямую нейтрализацией термической фосфорной кис-

лоты или очищенной фосфорной кислоты, полученной методом жидкостной экстракции органическими экстрагентами без дополнительной очистки [23]:



При получении монокалийфосфата:



Вместе с тем, производство термической фосфорной кислоты сопряжено с очень высоким потреблением энергии и не всегда является рентабельным: в России в настоящее время такие производства отсутствуют. Получение очищенной фосфорной кислоты, как правило, также сопряжено с повышенными затратами на вспомогательные вещества и энергетическими затратами, в связи с чем произведенная кислота имеет высокую себестоимость. Получение очищенной фосфорной кислоты обычно оправдано только при производстве фосфатов более высокой квалификации, применяющихся в пищевой и фармацевтической промышленности и имеющих самые высокие требования по содержанию примесей [24].

Для производства водорастворимых удобрений целесообразно использование существенно более дешевой экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Экстракционная фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией фосфатов, содержит до 15% масс. примесей, основными из которых являются соединения кальция, магния, железа, сульфаты и свободная серная кислота [24], в связи с чем ее использование в производстве водорастворимых фосфатов требует применения специальной многостадийной технологии, направленной на удаление примесей.

Очистка от примесей в производстве водорастворимых фосфатов основана на том, что при нейтрализации основная часть примесей удаляется за счет образования нерастворимых солевых систем сложного состава. В [25] показано, что для основных ионов металлов в экстракционной фосфорной кислоте – кальция, магния, железа и алюминия существует критическое значение мольного отношения (МО) $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, выше которого растворимость соединений металла резко снижается. По данным [25] критическим значением для железа является 0,6, для алюминия 0,8, для магния и кальция 0,9. В [26] отмечается, что при аммонизации фосфорной кислоты до мольного отношения $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 =$

$= 1,0-1,2$ железо, алюминий почти полностью переходят в нерастворимую в воде форму, кроме того, происходит осаждение большей части кальция и магния и частичное осаждение фтористых соединений. Однако осаднения сульфатов при этом не происходит, что связано с образованием растворимых сульфатов аммония. Учитывая это, целесообразно включение в технологический процесс дополнительной стадии – предварительного обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты.

Обессульфачивание чаще всего проводят с помощью природных кальцийсодержащих веществ и осаднения нерастворимых сульфатов кальция. В [27] описана возможность применения в качестве обессульфачивающей добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ и мытого обожженного фосфоритового концентрата. При оптимальной норме CaCO_3 степень обессульфачивания достигает 85,65%.

Отмечается [28], что при проведении обессульфачивания фосфоритами Центральных Кызылкумов снижается так же и содержание фторидов на 15-20% относительно исходного количества. В работе [29] указывается, что при проведении обессульфачивания природным материалом на основе доломита и кремнезема помимо снижения содержания фторидов, сульфатов и органического вещества удается снизить содержание меди, хрома, кадмия и мышьяка. В работе [30] приводятся результаты исследований по эффективности очистки ЭФК от сульфатов и фторидов при введении карбоната кальция или доломита в экстрактор перед стадией отделения фосфогипса.

В статье [31] исследовалась очистка фосфорной кислоты от сульфатов с помощью извести, известняка и карбоната бария. Отмечалось, что применение карбоната бария позволяет достичь очень низких значений содержания остаточных сульфатов в жидкой фазе за короткое время, при этом отделение осадка сульфата бария центрифугированием затруднено.

Результаты ряда более ранних исследований по очистке экстракционной фосфорной кислоты обобщены в [24].

Проведение дополнительной стадии обессульфачивания в конечном итоге способствует повышению степени использования сырья за счет большего возврата маточного раствора в процесс на стадию нейтрализации и повышению выхода готового продукта заданного качества.

Повышение степени чистоты готовой соли связано с проведением стадии кристаллизации фильтрата, полученного после разделения нейтрализованной суспензии. Массовая кристаллизация моноаммонийфосфата изучена в работах [32-34].

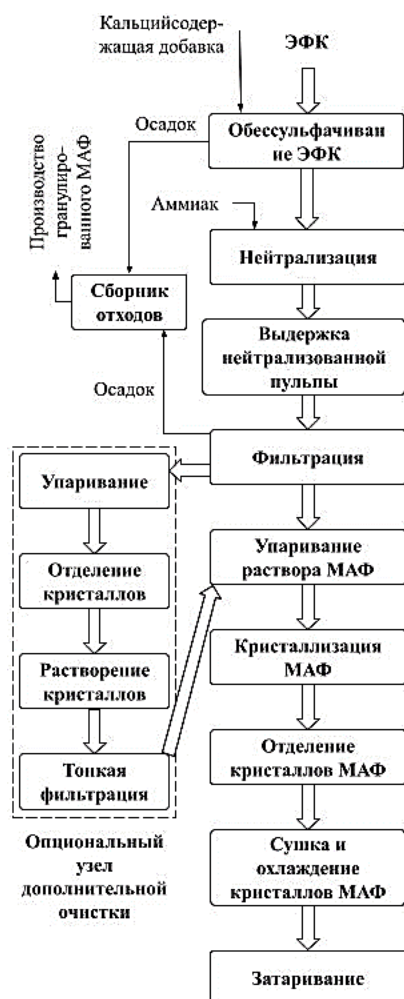


Рис. 2. Блок-схема производства водорастворимого моноаммонийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты [35]
Fig.2. Flow chart of production of water-soluble monoammonium phosphate from wet-process phosphoric acid [35]

В настоящий момент наиболее распространенным промышленным способом производства водорастворимых фосфорсодержащих удобрений является способ нейтрализации фосфорной кислоты, что подтверждается включением схемы получения МАФ с нейтрализацией кислоты аммиаком в сборник наилучших доступных технологий [35].

Производство МАФ из ЭФК включает следующие стадии:

- Обессульфачивание ЭФК путем осаждения сульфатной серы в виде сульфата кальция и его отделения фильтрацией;
- Нейтрализация обессульфаченной кислоты аммиаком, выдержка нейтрализованной суспензии и фильтрация суспензии с отделением фосфатного шлама;
- Упаривание фильтрата;
- Кристаллизация и отделение кристаллов от маточного раствора;

- Растворение кристаллов и фильтрация раствора;
- Повторная кристаллизация и отделение кристаллов от маточного раствора;
- Сушка и затаривание МАФ.

Блок-схема производства водорастворимого моноаммонийфосфата путем нейтрализации ЭФК аммиаком представлена на рис. 2 [35].

При использовании экстракционной фосфорной кислоты также возможно получение водорастворимого монокалийфосфата, подходящего для использования в качестве удобрения [36, 37].

В работе [37] предлагается схема, состоящая из следующих стадий:

- обессульфачивание фосфорной кислоты с отделением сульфата кальция;
- нейтрализация поташом в две стадии с последующим отделением нерастворимых примесей;
- кристаллизация в две стадии с промежуточной фильтрацией для удаления нерастворимого остатка.

Недостатками подобных схем с нейтрализацией являются многостадийность, потери питательных веществ при фильтрации и кристаллизации, необходимость утилизации побочных продуктов (фосфатных шламов и маточных растворов со стадии кристаллизации), повышенная опасность производства, особенно при использовании аммиака при нейтрализации. В то же время в качестве сырья используются доступные технические продукты, очистка растворов которых проводится непосредственно при синтезе продукта и осаждении примесей нейтрализующим агентом, что делает подобные схемы наиболее экономически эффективными. В качестве достоинств схемы с нейтрализацией кислоты также можно отметить получение более чистых веществ, чем при получении конверсионным методом. Побочные продукты возможно утилизировать в производстве гранулированных минеральных удобрений, что позволяет реализовать полностью безотходную технологию.

Применение технологий с нейтрализацией фосфорной кислоты, по мнению авторов, является целесообразным для предприятия, обладающего собственным производством ЭФК, аммиака в случае производства МАФ и имеющего доступ к поташу в случае производства МКФ. Крупнотоннажное производство минеральных удобрений позволит использовать питательные вещества из побочных продуктов – шламов и маточных растворов без организации дополнительных производств, в то время как повышенная категоричность производства, энергоемкость и сложность схемы не будут

являться принципиальными ограничениями для действующего производства. При этом возможно получение наиболее высококачественного продукта с наименьшими затратами на сырьевые компоненты.

НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ С ВЫСАЛИВАНИЕМ

Как отмечалось выше, использование термической фосфорной кислоты является нецелесообразным при производстве водорастворимых солей удобрительного качества, однако при производстве монокалийфосфата дорогостоящим сырьевым компонентом является и нейтрализующий агент – карбонат калия или гидроксид калия, что приводит к необходимости поиска возможности использования более доступного калийного сырья – хлорида калия [2, 16].

Прямое получение МКФ по реакции между хлоридом калия и фосфорной кислотой в водной среде:

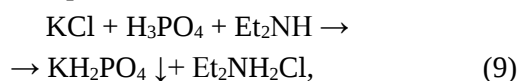


сопряжено с рядом трудностей. В [2, 16, 38] отмечается, что в предлагаемых решениях по получению монокалийфосфата таким способом необходимо поддержание высоких температур на стадии проведения реакции для удаления из реакционной системы всей хлористоводородной кислоты и необходимость ее улавливания и утилизации и, как следствие, необходимость применения специальной коррозионностойкой аппаратуры.

В связи с этим разрабатываются технологии получения МКФ из хлорида калия и фосфорной кислоты при взаимодействии их в среде органического растворителя.

В работах [39–40] предлагается технология производства фосфатов и сульфатов калия и аммония, основанная на высаливании целевого продукта хлоридами аминов с получением кристаллического продукта без проведения стадии упарки раствора.

Так, монокалийфосфат возможно получить по следующей реакции:



протекающей в две стадии:



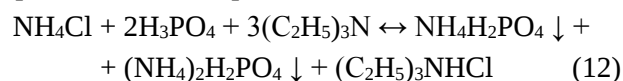
Представленная в [40] технологическая схема производства монокалийфосфата состоит из следующих стадий. Очищенный раствор хлорида калия поступает на стадию синтеза, где смешива-

ется с диэтиламином со стадии конденсации, фосфорной кислотой и твердым хлоридом калия, выделенным из фильтровальной жидкости.

После проведения реакции дигидрофосфат калия отфильтровывается и промывается водой. Образовавшийся раствор упаривается в две стадии, на первой стадии в твердую фазу выделяется непрореагировавший хлорид калия. Жидкую фазу упаривают на второй стадии. Выделившиеся кристаллы хлорида диэтиламония смешиваются с гашеной известью, после чего полученную массу направляют в барабанную печь с получением товарного гранулированного хлорида кальция и парогазовой фазы, состоящей из диэтиламина и воды, которые после конденсации возвращаются на стадию синтеза.

Авторами также разработана близкая технологическая схема для получения моноаммоний- и диаммонийфосфата.

Технология основана на реакции хлорида аммония, поступающего из производства соды, фосфорной кислоты и триэтиламина:



Принципиальная схема получения фосфатов аммония представлена на рис. 3:

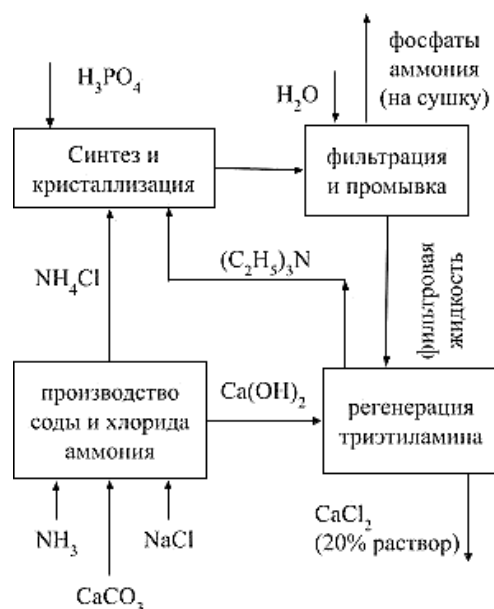


Рис. 3. Принципиальная схема получения фосфатов аммония из фосфорной кислоты и хлорида аммония и триэтиламина [40]
Fig. 3. Schematic diagram of the production of ammonium phosphates from phosphoric acid and ammonium chloride and triethylamine [40]

Синтез и кристаллизацию фосфатов аммония предлагается проводить смешением хлорида

аммония, поступающего из производства соды, фосфорной кислоты, и триэтиламина в колонном аппарате. Продукционные кристаллы отделяются, промываются и высушиваются. Триэтиламин регенерируется известковым молоком и отгоняется в дистиллере водяным паром, осветленная дистиллерная жидкость направляется в производство хлорида кальция, дистиллерный шлам (смесь карбоната, гидрофосфата и гидроксида кальция) предлагается использовать для известкования почв.

В источнике [41] приводятся результаты исследований по разработке технологии получения монокалийфосфата при взаимодействии ЭФК, полученной из фосфоритов центральных Кызылкумов и хлорида калия в присутствии диэтиламина.

Результаты исследований в области физико-химических основ получения монокалийфосфата и моноаммонийфосфата с высаливанием различными органическими веществами приведены в следующих исследованиях [38, 42-46].

Авторами [40] отмечается энергоэффективность и простота схемы с высаливанием продукта, отсутствие стадии упарки раствора целевого продукта, высокий выход целевого продукта в кристаллическом виде (92-97%), возможность производства широкого ассортимента продуктов, возможность полной переработки побочного продукта производства соды – хлорида аммония при производстве фосфатов аммония. В качестве достоинства также можно выделить использование относительно недорогого хлорида калия вместо карбоната калия. При этом следует отметить, что для производства фосфатов аммония требуется использование хлорида аммония, что требует размещения производства рядом с крупными производствами, побочным продуктом которых является хлорид аммония, а также образование побочных продуктов, которые невозможно утилизировать в предлагаемой технологии, в виде шламов очистки хлористого калия при производстве монокалийфосфата и дистиллерных шламов при производстве фосфатов аммония. В качестве недостатков также можно отметить необходимость реализации побочного продукта – хлорида кальция, получение которого сопряжено с затратами энергии на упарку и сушку, а также наличием стадий упарки растворов при регенерации органических высаливающих веществ. Некоторые предлагаемые в литературе органические высаливающие агенты, такие как триэтиламин, являются пожароопасными и токсичными, что дополнительно ограничивает применение в промышленной практике.

Необходимо отметить, что некоторыми авторами упоминается возможность использования как термической, так и экстракционной фосфорной кислоты, при этом не описывается применяемый способ очистки ЭФК, требования по чистоте кислоты и пути утилизации шлама после очистки.

Способы с высаливанием представляют наибольший интерес при производстве монокалийфосфата ввиду снижения себестоимости продукта за счет замены дорогостоящего поташа хлоридом калия. Однако необходимость использования и регенерации органических растворителей значительно усложняет производство и приводит к малой промышленной применимости данного метода в настоящее время. По мнению авторов, при дальнейшей разработке технологии возможна организация производств монокалийфосфата на базе хлорида калия, что может привести к существенному расширению производства монокалийфосфата. Производство фосфата аммония перспективно при комбинировании с производством, в котором в качестве побочного продукта образуются соли аммония. Так, например, хлорид аммония является побочным продуктом производства соды или производства нитрата калия конверсионным способом из хлорида калия и нитрата аммония. В этом случае процесс производства фосфата аммония можно рассматривать как способ утилизации крупнотоннажного побочного продукта с переработкой в дорогостоящий продукт.

ОЧИСТКА ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ

В качестве отдельного направления можно выделить получение водорастворимых фосфорсодержащих удобрений при очистке гранулированных удобрений от примесей путем проведения растворения с получением суспензии за счет неполного растворения, фильтрации и кристаллизации готового продукта из раствора. В работах [47-48] приводятся результаты по исследованию примесного состава в гранулированном диаммонийфосфате. Авторами установлено, что репульпация с последующей фильтрацией позволяет получить раствор, почти полностью очищенный от соединений кремния, кальция, титана, калия, железа, магния, натрия и редкоземельных металлов, при этом фториды частично (около 30%) переходят в жидкую фазу в виде фторида алюминия. При этом репульпация и последующая фильтрация не позволяет получить раствор с низким содержанием сульфатов, которые присутствуют в основном в виде растворимого сульфата аммония.

В работе [49] автором описываются результаты лабораторных исследований по подбору оптимальных условий получения кристаллического моноаммонийфосфата из гранулированного диаммонийфосфата и приводится схема проведения процесса. Гранулированный диаммонийфосфат растворяют в воде с получением суспензии, после отделения твердой фазы к фильтрату добавляется экстракционная фосфорная кислота до мольного отношения 1:1, после чего проводится кристаллизация, центрифугирование и сушка.

Некоторые работы посвящены снижению количества токсичных примесей, попадающих в почву вместе с гранулированными удобрениями путем растворения гранулированных удобрений и перекристаллизации с получением чистых моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата [50–54].

Преимуществами использования гранулированных удобрений в качестве исходного сырья при производстве фосфорсодержащих удобрений и является возможность организации производства с минимальными капитальными вложениями и без применения сложного оборудования, снижение категорииности производства.

Недостатки подобных схем схожи со схемами по производству водорастворимых удобрений методом нейтрализации: образование твердого побочного продукта после разделения суспензии, необходимость проведения кристаллизации для получения удобрения высокого качества. В отличие от схем с нейтрализацией потребуются использование готового удобрения, в стоимость которого будет входить стоимость гранулирования и сушки удобрения, что снижает экономическую эффективность производства.

Очистка гранулированных удобрений с целью получения водорастворимых удобрений, по мнению авторов, будет наиболее применимой для локальных производств, работающих на местные рынки сбыта без предъявления высоких требований к качеству продукта и для которых организация высокотехнологичного производства и закупка дополнительных сырьевых компонентов для проведения реакций является нецелесообразной.

Утилизация побочного продукта, представляющего собой шлам фильтрации и маточные растворы, со стадии кристаллизации в таком случае будет возможна после сушки в виде минерального удобрения, содержащего фосфор по большей части в усвояемой форме для местного потребителя, так как транспортировка подобных удобрений на значительное расстояние может оказаться нерентабельной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье приведена актуальная научно-техническая информация по наиболее распространенным способам производства водорастворимых продуктов, отмечены преимущества и ограничения рассмотренных методов.

Авторами сделан вывод о том, что для крупных производителей минеральных удобрений, имеющих в своем составе производство ЭФК наиболее применимым методом, является метод с нейтрализацией фосфорной кислоты и последующей кристаллизацией продукта, позволяющий организовать крупное производство удобрений высокого качества из наиболее доступных технических продуктов, производство которых возможно на площадке предприятия.

Очистка гранулированных удобрений лучше всего подойдет для локального производства водорастворимых удобрений небольшими производителями в связи с отсутствием необходимости использования сложного оборудования и сырьевых компонентов помимо исходного гранулированного фосфорсодержащего удобрения, что позволяет организовать производство с минимальными капитальными вложениями. При таком способе производства для существенного повышения качества исходного удобрения достаточно проведения репульпации с отделением нерастворимого остатка и выделением твердого кристаллического продукта.

Конверсионный метод лучше всего подойдет производствам, стремящимся к расширению ассортимента производимой продукции и не имеющим ресурсов для организации нескольких крупнотоннажных производств водорастворимых продуктов. Универсальность технологии позволяет организовать производство нескольких водорастворимых продуктов, в том числе без содержания фосфора, в зависимости от спроса без изменения технологической схемы с использованием продукции предприятия в качестве сырья. Побочный продукт будет возможно переработать с получением дополнительного продукта для расширения ассортимента.

Выбор промышленного способа в конечном итоге определяется доступностью используемого сырья, требуемым качеством конечного продукта, доступностью технологии и ее технико-экономическими показателями.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лапушкин В.М., Аксенчик К.В., Маливин А.С. Производство минеральных удобрений. Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. М., СПб.: Центр эколог. пром. политики. 2019. С. 515-561.
2. Дормешкин О.Б., Воробьев Н.И. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений. Минск: БГТУ. 2006. 262 с.
3. Плодоводство. Под ред. Н. П. Кривко. СПб.: Лань. 2014. 416 с.
4. Xiao Y., Puig-Bargués J., Zhou B., Li Q., Li Y. Increasing phosphorus availability by reducing clogging in drip fertigation systems. *J. Clean. Prod.* 2020. V. 262. P. 121319. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121319.
5. Кунин А.В. Закономерности механохимической гидрофобизации моноаммонийфосфата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 87-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6345.
6. «Алмаз Удобрения». ООО «Алмаз Удобрения» нарастило производство агрохимикатов на 10%.: [Электронный ресурс]. URL: <https://almaz-fertilizers.ru/ooo-almaz-udobreniya-narastilo-proizvodstvo-agrohimikatov-na-10/> (дата обращения : 1.12.2024).
7. «ОХК «УРАЛХИМ». Монокалийфосфат — новое удобрение производства филиала «ВМУ»: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.uralchem.ru/press/news/item30023/> (дата обращения : 1.12.2024).
8. Группа «ФосАгро». ФосАгро начала поставки водорастворимого аммофоса потребителям Центральной и Средней Азии.: [Электронный ресурс]. <https://www.phosagro.ru/press/company/fosagro-nachala-postavki-vodorastvorimogo-ammofofa-potrebitelyam-tsentralnoy-i-sredney-azii/> (дата обращения : 1.12.2024).
9. Дормешкин О.Б., Новик Д.М., Шатило В.И. Универсальная технология получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений на основе технических продуктов. *Вестн. ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология*. 2018. № 4. С. 163-173. DOI: 10.15593/2224-9400/2018.4.13.
10. Дормешкин О.Б., Воробьев Н.И., Шатило В.И. Безотходный технологический процесс получения бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения на основе фосфата калия. *Хим. технология*. 2014. Т. 15. № 6. С. 324-332.
11. Шатило В.И. Водорастворимое комплексное удобрение с низким содержанием хлора. Матер. II Междунар. науч.-практ. конф. Молодежь и наука: реальность и будущее. Невинномысск: НИЭУП. 2009. Т. VIII. С. 257-259.
12. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. KH_2PO_4 crystallisation from potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate. *Pol. J. Chem. Tech.* 2016. V. 18. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1515/pjct-2016-0001.
13. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Influence of the molar ratio of basic materials and temperature on production of potassium dihydrophosphate. *Chemija*. 2014. V. 25. N 2. P. 89-95. DOI: 10.6001/chemija.2014.25.2.5.
14. Махов С.В., Олифсон А.Л., Капустинский Н.Н. Аммофос как универсальное сырье для получения фосфорной кислоты, фосфатов щелочных металлов, аммония, кальция пищевой и кормовой кондиции и высококачественных сложных удобрений. М.: [б. и.]. 2017. 251 с.

REFERENCES

1. Lapuskin V. M., Aksenchik K.V., Maliavin A.S. Production of mineral fertilizers. Encyclopedia of knowledge. Evolution and comparative analysis of resource efficiency of industrial technologies. M., SPb.: Tsentr ekologicheskoi promyshlennoi politiki. 2019. P. 515-561 (in Russian).
2. Dormeshkin O.B., Vorobyov N.I. Production of chlorine-free water-soluble complex fertilizers. Minsk: BGUTU. 2006. 247 p. (in Russian).
3. Fruitgrowing. Ed. by N. P. Krivko. Sankt-Peterburg: Lan'. 2014. 416 p. (in Russian).
4. Xiao Y., Puig-Bargués J., Zhou B., Li Q., Li Y. Increasing phosphorus availability by reducing clogging in drip fertigation systems. *J. Clean. Prod.* 2020. V. 262. P. 121319. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121319.
5. Kunin A.V. Mechanochemical hydrophobization of monoammonium phosphate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 2. P. 87-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6345.
6. Almaz Fertilizers LLC. Almaz Fertilizers LLC Increased production of agrochemicals by 10%. [Electronic resource]. URL: <https://almaz-fertilizers.ru/ooo-almaz-udobreniya-narastilo-proizvodstvo-agrohimikatov-na-10/> (date of access: 1.12.2024). (in Russian).
7. JSC «OHK «Uralchem». Monopotassium phosphate is a new fertilizer produced by the «VMU» branch новое удобрение производства филиала «ВМУ». [Electronic resource]. URL: <https://www.uralchem.ru/press/news/item30023/> (date of access: 1.12.2024) (in Russian).
8. Group «PhosAgro». «PhosAgro» has started supplying water soluble ammophos to consumers in Central and Middle Asia. [Electronic resource]. URL: <https://www.phosagro.ru/press/company/fosagro-nachala-postavki-vodorastvorimogo-ammofofa-potrebitelyam-tsentralnoy-i-sredney-azii/> (date of access: 01.12.2024) (in Russian).
9. Dormeshkin O.B., Novik D.M., Shatilo V.I. Universal technology for obtaining chlorine-free water-soluble complex fertilizers based on technical products. *Vestn. PNIPU. Khim. Tekhnol. Biotekhnol.* 2018. N 4. P. 163-173 (in Russian). DOI: 10.15593/2224-9400/2018.4.13.
10. Dormeshkin O.B., Vorobev N.I., Shatilo V.I. Waste-free technological process for obtaining chlorine-free water-soluble complex fertilizer based on potassium phosphate. *Khim. Tekhnol.* 2014. V. 15. N 6. P. 324-332 (in Russian).
11. Shatilo V.I. Water-soluble complex fertilizer with low chlorine content. Proceedings of the II International scientific and practical conference: molodezh i nauka realnost i budushchee. Nevinnomyssk: NIEUP. 2009. V. VIII. P. 257-259. (in Russian).
12. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. KH_2PO_4 crystallisation from potassium chloride and ammonium dihydrogen phosphate. *Pol. J. Chem. Tech.* 2016. V. 18. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1515/pjct-2016-0001.
13. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Influence of the molar ratio of basic materials and temperature on production of potassium dihydrophosphate. *Chemija*. 2014. V. 25. N 2. P. 89-95. DOI: 10.6001/chemija.2014.25.2.5.
14. Makhov S.V., Olifson A.L., Kapustinskii N.N. Ammophos as a universal raw material for obtaining phosphoric acid, alkali metal phosphates, ammonium, calcium of food and feed grade and high-quality complex fertilizers. M.: [b. i.]. 2017. 251 p. (in Russian).

15. Алексеев А.И., Дмитриевский Б.А. Научно-производственный цикл получения нитрата и фосфата калия конверсионным методом. *Записки Горного института*. 2016. Т. 221. С. 661-667. DOI: 10.18454/PMI.2016.5.661.
16. Kirish K.S., Vlasov P.P., Dmitrevskii B.A. Production of Potassium Phosphate by a Conversion Method. *Fibre Chem.* 2020. V. 52. N 3. P. 148-153. DOI: 10.1007/s10692-020-10170-1.
17. Shaymardanova M.A., Ch M.K., Melikulova G., Khodjamkulov S.Z., Nomozov A.K. Study of process of obtaining monopotassium phosphate based on monosodium phosphate and potassium chloride. *Kim. Problemleri*. 2023. V. 21. N 3. P. 279-293. DOI: 10.32737/2221-8688-2023-3-279-293.
18. Меликулова Г.Э. Мирзакулов Х.Ч., Тожиев Р.Р. Влияние технологических параметров на процесс кристаллизации монокалийфосфата. Химическая технология и техника: матер. 88-й науч.-техн. конф. проф.-преп. сост., науч. сотр. и асп. (с междунар. уч.). Минск: БГТУ. 2024. С. 92-95.
19. Хамизов Р. Х., Мясоедов Б.Ф., Конов М.А. Новая технология производства быстрорастворимых удобрений для капельного орошения. Применение химических веществ, ионизирующих и неионизирующих излучений в агробиотехнологиях: Сб. докл. круг. ст. в рам. XX Менделеев. съезда по общ. и прикл. химии. Москва. 2016. С. 32-36.
20. Новая сорбционная технология производства водорастворимых минеральных удобрений. [Электронный ресурс]. URL: http://newchem.tech/f/tehnologiya_rmu_red.pdf (дата обращения : 23.12.2024).
21. Черкасов Д.Г., Карагулова М.А., Шенс Ю.А., Балабан С.Н., Данилина В.В. Фазовые равновесия, растворимость и эффект высаливания в тройной системе нитрат калия–вода–масляная кислота в интервале 5–100 °С. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 36-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6805.
22. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant kalio dihidrofosfato gamybos atliekas. *Cheminė Technologija*. 2017. V. 68. N 1. P. 29-35. DOI: 10.5755/j01.ct.68.1.18874.
23. Кесоян Г.А. Технология и применение пищевых фосфатов. М.: Экономика. 2007. 357 с.
24. Ильин А.П., Кочетков С.П., Смирнов Н.Н. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ. 2007. 304 с.
25. Leong Y.K., Sganzerla M., Berndt C.C., Campbell G.R. Metal Ions Solubility in Plant Phosphoric Acid Degree of Ammonia Neutralization and Temperature Effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 5. P. 1380 -1385. DOI: 10.1021/ie071099m.
26. Васинкевич А.А. Получение обесфторенного фосфата аммония из экстракционной фосфорной кислоты. Молодежь и научно-технический прогресс: сб. докл. XVI междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и мол. уч. Губкин, Старый Оскол: Ассистент плюс. 2023. Т. 1. С. 482-485.
27. Karshiev B., Seytnazarov A., Alimov U., Namazov S., Reymov A., Rasulov A.Z. Purification of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization. *Vaprosy Khim. Khim. Tekhn.* 2021. N 1. P. 24-34. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34.
28. Нурмуродов Т.И., Турсунова С.У., Хуррамов Н.И., Утамуродов Э.А. Исследование очистки экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов. *Universum: техн. науки*. 2018. Т. 7. № 52. С. 43-46.
15. Alekseev A.I., Dmitrievskii B.A. Development and manufacturing cycle for potassium nitrate and phosphate producing by conversion method. *Zapiski Gornogo Inst.* 2016. V. 221. P. 661-667 (in Russian) DOI: 10.18454/PMI.2016.5.661.
16. Kirish K.S., Vlasov P.P., Dmitrevskii B.A. Production of Potassium Phosphate by a Conversion Method. *Fibre Chem.* 2020. V. 52. N 3. P. 148-153. DOI: 10.1007/s10692-020-10170-1.
17. Shaymardanova M.A., Ch M.K., Melikulova G., Khodjamkulov S.Z., Nomozov A.K. Study of process of obtaining monopotassium phosphate based on monosodium phosphate and potassium chloride. *Kim. Problemleri*. 2023. V. 21. N 3. P. 279-293. DOI: 10.32737/2221-8688-2023-3-279-293.
18. Melikulova G.E. Mirzakulov Kh.Ch., Tozhiev R.R. Influence of technological parameters on the crystallization of monopotassium phosphate. *Khimicheskaja tekhnologija i tekhnika. Proc.* 88 nach-tekh. Konf. Proffesorsko-propodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov I aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem). Minsk: BGTU. 2024. P. 92-95. (in Russian).
19. Khamizov R. Kh., Miasoedov B.F., Konov M.A. New technology for the production of fast-dissolving fertilizers for drip irrigation. *Primenenie khimicheskikh veshchestv ioniziruiushchikh i neioniziruiushchikh izlucheni v agrobiotekhnologiiakh sbornik dokladov kruglogo stola v ramkakh XX mendeleevskogo sezda po obshchei i prikladnoi khimii*. Moscow. 2016. P. 32-36 (in Russian).
20. New sorption technology for the production of water-soluble mineral fertilizers. [Electronic resource]. URL: http://newchem.tech/f/tehnologiya_rmu_red.pdf (date of access: 23.12.2024). (in Russian).
21. Cherkasov D.G., Karagulova M.A., Sheps Yu.A., Balaban S. N., Danilina V.V. Phase equilibria, solubility and salting-out effect in the ternary system potassium nitrate - water - butyric acid in the range of 5-100 °C. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 36-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6805.
22. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Skystųjų kompleksinių trąšų gavimas naudojant kalio dihidrofosfato gamybos atliekas. *Cheminė Technologija*. 2017. V. 68. N 1. P. 29-35. DOI: 10.5755/j01.ct.68.1.18874 Kesoian G.A. Technology and application of food phosphates. M.: Ekonomika. 2007. 357 p. (in Russian).
23. Keosayan G.A. Technology and application of food phosphates. M.: Ekonomika. 2007. 357 p. (in Russian).
24. Il'in A.P., Kochetkov S.P., Smirnov N.N. Concentration and purification of extraction phosphoric acid. *Ivanovo: ISUCT*. 2007. 304 p. (in Russian).
25. Leong Y.K., Sganzerla M., Berndt C.C., Campbell G.R. Metal Ions Solubility in Plant Phosphoric Acid Degree of Ammonia Neutralization and Temperature Effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 5. P. 1380 -1385. DOI: 10.1021/ie071099m.
26. Vasinkevich A.A. Preparation of fluorinated ammonium phosphate from extractive phosphoric acid. *Molodezh' I nauchno-tehnicheskii progress: collection of reports of the XVI mezdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov I molodykh uchenykh*. Gubkin, Stari Oskol : Assistent plius. 2023. V. 1. P. 482-485 (in Russian).
27. Karshiev B., Seytnazarov A., Alimov U., Namazov S., Reymov A., Rasulov A.Z. Purification of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization. *Vaprosy Khim. Khim. Tekhnol.* 2021. N 1. P. 24-34. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34.

29. **Bounou Y., Zakaria D., Namr K.I.** Pretreatment of industrial phosphoric acid by dolomitic sediment: Optimization using design of experiments. *Phys. Chem. News*. 2012. V. 66. P. 90-99. DOI: 10.1051/mateconf/20130504039.
30. **Mamurov B., Najmiddinov R., Sultonov B., Shamshidinov I., Kodirova G.** Investigation of the Process of Purification of Wet-Process Phosphoric Acid and Production of Concentrated Phosphoric Fertilizers Based on it. *CSIJ*. 2021. V. 30. N 1. P. 1-10. DOI: 10.9734/CSIJ/2021/v30i130209.
31. **Kthiri K., Mehnaoui M., Hidouri M., Boughzala K.** Comparative evaluation of industrial phosphoric acids desulfation capabilities of limes and barium carbonate. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem*. 2022. V. 23. N 2. P. 17-27. DOI: 10.9734/irjpac/2022/v23i230457.
32. **Utomo J., Maynard N., Asakuma Y., Maeda K., Fukui K., Tadé M.** Experimental kinetics studies of seeded batch crystallization of mono-ammonium phosphate. *Adv. Powder Technol.* 2010. V. 21. P. 392-400. DOI: 10.1016/j.appt.2010.02.017.
33. **Utomo J., Asakuma Y., Maynard N., Maeda K., Fukui K., Tadé M.** Semi-batch reactive crystallisation of mono-ammonium phosphate: an experimental study. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156. P. 594-600. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.055.
34. **Long B., Yang H., Ding Y.** Impact of seed loading ratio on the growth kinetics of mono-ammonium phosphate under isothermal batch crystallization. *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 33. N 2. P. 623-628. DOI: 10.1007/s11814-015-0173-0.
35. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: ИТС НДТ 2-2022. М.: Бюро НДТ. 2022. 838 с.
36. **Холод А. А., Симончик А. А.** Получение технических моноаммоний- и монокалийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты. 75-я науч.-техн. конф. уч., студ. и маг.: тезисы докл. Минск: БГТУ. 2024. С. 180.
37. **Олифсон А. Л., Махов С. В.** Получение бесхлорных солей калия нетрадиционными методами. Москва: [б. и.]. 2018. 345 с.
38. **Zhang T., Yang Y., Lv L., Wang X., Zhong B., Tang S.** Preparation of potassium dihydrogen phosphate with N-methyldiethanolamine as extractant. *Chem. Eng. Proc.: Process Intensif.* 2018. V. 129. P. 10-16. DOI: 10.1016/j.ccep.2018.04.033.
39. **Mazunin S. A., Chechulin V. L., Frolova S. I., Kistanova N. S.** Technology of Obtaining of Potassium Dihydro-phosphate in the System with Salting-Out. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 82. N 3. P. 553-561. DOI: 10.1134/S107042721003033X.
40. **Мазунин С. А., Чечулин В. Л.** Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. Пермь: Пермский гос. нац. исслед. ун-т. 2012. 114 с.
41. **Bobokulov A., Erkaev A., Toirov Z., Axmadova M., Eshmetova D.** Research of the process of obtaining potassium dihydrophosphate using diethylamine. Materials of International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Environmental Technologies (EMMFT-2023). Voronez: EDP Sciences. 2023. V. 458. P. 02035 DOI: 10.1051/e3sconf/202345802035.
42. **Chen H., Sun Z., Song X., Yu J.** Equilibrium Characteristics of KH_2PO_4 Production by Liquid, Liquid Extraction with a Trialkyl Amine-Based Solvent Mixture: A Case Study. *J. Chem. Eng. Data*. 2018. V. 63. N 11. P. 4024-4031. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00339.
43. **Wu J., Wu J., Dehua Xu, Xinlong W., Zhiye Z., Zhengjuan Y.** Thermodynamic Modeling the Solid-Liquid Phase Equilibrium of a Water-Methanol-Potassium Dihydrogen Phosphate Ternary System with a Mixed-Solvent
28. **Nurmurodov T. I., Tuesunova S. U., Khurramov N. I., Utamurodov E. A.** Study of purification of extractive phosphoric acid obtained from phosphorites of Central Kyzylkums. *Universum: Tekhn. Nauki*. 2018. V. 7 N 52. P. 43-46 (in Russian).
29. **Bounou Y., Zakaria D., Namr K.I.** Pretreatment of industrial phosphoric acid by dolomitic sediment: Optimization using design of experiments. *Phys. Chem. News*. 2012. V. 66. P. 90-99. DOI: 10.1051/mateconf/20130504039.
30. **Mamurov B., Najmiddinov R., Sultonov B., Shamshidinov I., Kodirova G.** Investigation of the Process of Purification of Wet-Process Phosphoric Acid and Production of Concentrated Phosphoric Fertilizers Based on it. *CSIJ*. 2021. V. 30. N 1. P. 1-10. DOI: 10.9734/CSIJ/2021/v30i130209.
31. **Kthiri K., Mehnaoui M., Hidouri M., Boughzala K.** Comparative evaluation of industrial phosphoric acids desulfation capabilities of limes and barium carbonate. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem*. 2022. V. 23. N 2. P. 17-27. DOI: 10.9734/irjpac/2022/v23i230457.
32. **Utomo J., Maynard N., Asakuma Y., Maeda K., Fukui K., Tadé M.** Experimental kinetics studies of seeded batch crystallization of mono-ammonium phosphate. *Adv. Powder Technol.* 2010. V. 21. P. 392-400. DOI: 10.1016/j.appt.2010.02.017.
33. **Utomo J., Asakuma Y., Maynard N., Maeda K., Fukui K., Tadé M.** Semi-batch reactive crystallisation of mono-ammonium phosphate: an experimental study. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156. P. 594-600. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.055.
34. **Long B., Yang H., Ding Y.** Impact of seed loading ratio on the growth kinetics of mono-ammonium phosphate under isothermal batch crystallization. *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 33. N 2. P. 623-628. DOI: 10.1007/s11814-015-0173-0.
35. Production of ammonia mineral fertilizers and inorganic acids: Information and technical guide to the best available technologies. ITS NDT 2-2022. М.: Бюро НДТ. 2022. 838 p. (in Russian).
36. **Kholod A. A., Simonchik A. A.** Production of technical mono-ammonium and monopotassium phosphate from wet-process phosphoric acid. abstracts of reports 75-ia nauchnotekhnicheskaja konferentsiia uchaschichkhsia studentov i magistrantov. Minsk: BG TU. 2024. P. 180 (in Russian).
37. **Olifson A. L., Makhov S. V.** Obtaining chloride-free potassium salts using non-traditional methods. Moskva: [b. i.]. 2018. 345 p. (in Russian).
38. **Zhang T., Yang Y., Lv L., Wang X., Zhong B., Tang S.** Preparation of potassium dihydrogen phosphate with N-methyldiethanolamine as extractant. *Chem. Eng. Proc.: Process Intensif.* 2018. V. 129. P. 10-16. DOI: 10.1016/j.ccep.2018.04.033.
39. **Mazunin S. A., Chechulin V. L., Frolova S. I., Kistanova N. S.** Technology of Obtaining of Potassium Dihydro-phosphate in the System with Salting-Out. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 82. N 3. P. 553-561. DOI: 10.1134/S107042721003033X.
40. **Mazunin S. A., Chechulin V. L.** Salting-out as a physical-chemical basis of low-waste methods of obtaining potassium and ammonium phosphates. Perm: Permskii gos. nats. issled. unt. 2012. 114 p. (in Russian).
41. **Bobokulov A., Erkaev A., Toirov Z., Axmadova M., Eshmetova D.** Research of the process of obtaining potassium dihydrophosphate using diethylamine. Materials of International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Environmental Technologies (EMMFT-2023). Voronez: EDP Sciences. 2023. V. 458. P. 02035. DOI: 10.1051/e3sconf/202345802035.
42. **Chen H., Sun Z., Song X., Yu J.** Equilibrium Characteristics of KH_2PO_4 Production by Liquid, Liquid Extraction with a Trialkyl Amine-Based Solvent Mixture: A Case Study. *J.*

- Electrolyte (MSE) Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 25. P. 9876-9885. DOI: 10.121/acs.iecr.3c00906.
44. Ren Y., Liu J., Ma J., Cai C. KH_2PO_4 Production by Cooling Crystallization Using Its Phase Equilibrium in the $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ System. *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. N 7. P. 1332-1338. DOI: 10.1002/ceat.201600653.
 45. Xu D., Xu D., Zhong Y., Luo T., Yang X., Zhang Z., Wang X. Solubility and solution thermodynamics of ammonium dihydrogen phosphate in the water-methanol system. *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 10. P. 2518-2525. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.02.010.
 46. Cao J., Ren Y., Liu J. Solid-Liquid Phase Equilibria of the $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ Systems at $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$. *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. N 6. P. 2065-2074. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00081.
 47. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В. Исследование химического и фазового состава водонерастворимой части минерального удобрения диаммонийфосфата. *Хим. пром-сть сегодня.* 2012. № 7. С. 4-10.
 48. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Шаталова Т.Б. Физико-химическое исследование характера распределения примесей между жидкой и твердой фазами при растворении минерального удобрения на основе диаммонийфосфата. *Хим. технология.* 2012. Т. 13. № 10. С. 587-593.
 49. Mubarak Y.A. Optimum Operating Conditions for Production of Crystalline Monoammonium Phosphate Form Granulated Diammonium Phosphate. *Arab. J. Sci. Eng.* 2013. V. 38. P. 777-786. DOI: 10.1007/s13369-012-0529-2.
 50. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P., Nzihou A., El Feki H. Synthesis and Physicochemical Characterization of Pure Diammonium Phosphate from Industrial Fertilizer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 11. P. 6580-6584. DOI: 10.1021/ie102237n.
 51. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P., Nzihou A., El Feki H. Purification of an Industrial Fertilizer (Diammonium Phosphate) Using Design of Experiments. *Int. J. Mater. Eng.* 2014. V. 4. N 6. P. 185-191. DOI: 10.5923/j.ijme.20140406.01.
 52. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P.J., Nzihou A., Feki H.E. Experimental Study of the Purification of an Industrial Fertilizer (Mono-Ammonium Phosphate) to Larger Scale Using an Experimental Design. *Int. J. Mater. Eng.* 2012. V. 2. P. 32-37. DOI: 10.5923/j.ijme.20120204.01.
 53. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P.J., Nzihou A., Feki H.E. Synthesis and Physicochemical Characterization of Pure Monoammonium Phosphate (MAP) from Industrial Fertilizer. *J. Chem. Chem. Eng.* 2010. V. 4. N 6. P. 49-57.
 54. Гордина Н.Е., Мельников А.А., Гусев Г.И., Гушин А.А., Румянцев Р.Н., Астраханцева И.А. Использование механо-химической и плазмохимической обработки при синтезе каталитических систем на основе вермикулита и оксихлорида циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 43-57. DOI:10.6060/ivkkt.20226505.6612.
 43. Wu J., Wu J., Dehua Xu, Xinlong W., Zhiye Z., Zhengjuan Y. Thermodynamic Modeling the Solid-Liquid Phase Equilibrium of a Water-Methanol-Potassium Dihydrogen Phosphate Ternary System with a Mixed-Solvent Electrolyte (MSE) Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 25. P. 9876-9885. DOI: 10.121/acs.iecr.3c00906.
 44. Ren Y., Liu J., Ma J., Cai C. KH_2PO_4 Production by Cooling Crystallization Using Its Phase Equilibrium in the $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ System. *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. N 7. P. 1332-1338. DOI: 10.1002/ceat.201600653.
 45. Xu D., Xu D., Zhong Y., Luo T., Yang X., Zhang Z., Wang X. Solubility and solution thermodynamics of ammonium dihydrogen phosphate in the water-methanol system. *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 10. P. 2518-2525. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.02.010.
 46. Cao J., Ren Y., Liu J. Solid-Liquid Phase Equilibria of the $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ Systems at $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$. *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. N 6. P. 2065-2074. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00081.
 47. Bushuev N.N., Borisov D.V. Study of the chemical and phase composition of the water-insoluble part of the mineral fertilizer diammonium phosphate. *Khim. Promyshl. Segodnia.* 2012. N 7. P. 4-10 (in Russian).
 48. Bushuev N.N., Borisov D.V., Shatalova T.B. Physicochemical study of the nature of impurity distribution between liquid and solid phases during dissolution of mineral fertilizer based on diammonium phosphate. *Khim. Tekhnol.* 2012. V. 13. N 10. P. 587-593 (in Russian).
 49. Mubarak Y.A. Optimum Operating Conditions for Production of Crystalline Monoammonium Phosphate Form Granulated Diammonium Phosphate. *Arab. J. Sci. Eng.* 2013. V. 38. P. 777-786. DOI: 10.1007/s13369-012-0529-2.
 50. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P., Nzihou A., El Feki H. Synthesis and Physicochemical Characterization of Pure Diammonium Phosphate from Industrial Fertilizer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 11. P. 6580-6584. DOI: 10.1021/ie102237n.
 51. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P., Nzihou A., El Feki H. Purification of an Industrial Fertilizer (Diammonium Phosphate) Using Design of Experiments. *Int. J. Mater. Eng.* 2014. V. 4. N 6. P. 185-191. DOI: 10.5923/j.ijme.20140406.01.
 52. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P.J., Nzihou A., Feki H.E. Experimental Study of the Purification of an Industrial Fertilizer (Mono-Ammonium Phosphate) to Larger Scale Using an Experimental Design. *Int. J. Mater. Eng.* 2012. V. 2. P. 32-37. DOI: 10.5923/j.ijme.20120204.01.
 53. Gargouri M., Chtara C., Sharrock P.J., Nzihou A., Feki H.E. Synthesis and Physicochemical Characterization of Pure Monoammonium Phosphate (MAP) from Industrial Fertilizer. *J. Chem. Chem. Eng.* 2010. V. 4. N 6. P. 49-57.
 54. Gordina N.E., Melnikov A.A., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N., Astrakhantseva I.A. Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 43-57. (in Russian). DOI:10.6060/ivkkt.20226505.6612.

Поступила в редакцию (Received) 04.12.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 20.01.2025