

## Повышение качества и расширение ассортимента продуктов на основе технического монокальцийфосфата

© 2023. И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор, И. М. Костанов, аспирант, И. Б. Сибирякова, аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: ilmana@mail.ru

Рассмотрена перспектива получения линейки продуктов на базе низкосортного фосфатного сырья с использованием экономически и экологически целесообразной солянофосфорнокислотной технологии. Показана возможность получения двойного суперфосфата ( $P_2O_5 = 46$  масс. %), представленного исключительно подвижной (водорастворимой) формой фосфора, за счёт удаления железа(III), содержащегося в примесях, из технического монокальцийфосфата ( $P_2O_5 = 35$  масс. %) методом изотермической перекристаллизации.

Развитие тепличных хозяйств и требования к закрытым грунтам накладывают жёсткие ограничения на состав примесей в используемых минеральных удобрениях. В действующих ГОСТах на фосфорсодержащие удобрения регламентируются физико-химические и физико-механические показатели: концентрация питательных элементов, влагосодержание, pH 10% раствора, гранулометрический состав, прочность гранул, рассыпчатость, концентрация тяжёлых металлов, оставляя без внимания ряд примесей, например, железа(III), способных приводить к ретроградации фосфора. Достаточно простая технология получения монокальцийфосфата (МКФ) из фосфоритов позволяет получать дешёвый эффективный продукт из низкосортных руд, чем объясняется высокий спрос на него у аграриев. При обеспечении требований СанПиН о ПДК контролируемых примесей в МКФ его можно использовать и в животноводстве. Развитие направления «Зелёная химия» предполагает использование водорастворимых удобрений и исключает содержание токсичных элементов, способных аккумулироваться в почве. Железо(III), экстрагированное из примесных минералов, связываясь с фосфором, образует  $FePO_4$  с цитраторастворимой формой  $P_2O_5$ , тем самым снижая подвижную форму ( $P_{2O_{5\text{вод}}}$ ) в продукте. Изотермическая перекристаллизация МКФ с балластной примесью позволяет получить более концентрированный продукт, соответствующий по содержанию основного компонента ( $P_{2O_{5\text{вод}}}$ ) показателям двойного суперфосфата, и очистить его от соединений железа до следового количества.

Показана возможность очистки технического МКФ методом изотермической перекристаллизации до показателей, соответствующих двойному суперфосфату сельскохозяйственного назначения, за счёт удаления примесей железа до следового количества, что расширяет область его применения.

**Ключевые слова:** монокальцийфосфат, двойной суперфосфат, очистка, рециркуляционные технологии, перекристаллизация.

## The quality improvement and products expansion on technical monocalcium phosphate base

© 2023. I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-1063-1856, I. M. Kostanov ORCID: 0000-0002-4360-2170, I. B. Sibiryakova ORCID: 0000-0002-7142-6688, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 20, Geroyev Panfilovtsev St., Moscow, Russia, 125480, e-mail: ilmana@mail.ru

Production of a low-grade phosphate raw materials-based line of products using economically and environmentally appropriate hydrochloric-phosphoric acid technology is a promising area. A double superphosphate ( $P_2O_5 = 46$  wt. %) was obtained by isothermal re-crystallization due to removing iron(III) from impurities of the technical monocalcium phosphate ( $P_2O_5 = 35$  wt. %). The obtained product is represented exclusively by a mobile (water-soluble) phosphorus form.

The development of greenhouses and requirements for closed soils impose strict restrictions on the impurities composition in the mineral fertilizers. The current State standards regulate such physico-chemical and physico-mechanical parameters of phosphorus-containing fertilizers as nutrients' concentration, moisture content, pH of 10% solution, granulometric composition, granules' strength, friability, heavy metals' concentration. But they ignore a number of impurities, for example, iron(III), that can lead to phosphorus retrogradation. The simple enough technology makes it possible to obtain cheap effective product – monocalcium phosphate (MCP) – from low-grade ores (phosphorites). This

explains the high demand for it among farmers. MCP can also be used in animal husbandry, provided that the sanitary regulations and norms requirements on MPC of controlled impurities are met. The development of the "Green Chemistry" involves the use of water-soluble fertilizers and eliminates the toxic elements content that can accumulate in the soil. The iron(III) extracted from impurity minerals binds to phosphorus and forms  $\text{FePO}_4$  with the citrate-soluble form of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , thereby reducing its mobile form ( $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{wat}}$ ) in the product. A more concentrated product corresponding to the double superphosphate in the main component ( $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{wat}}$ ) content was produced by isothermal re-crystallization of MCP with ballast impurity. In addition, the final product was purified from iron compounds to trace amounts.

Thus, purification of technical MCP by isothermal recrystallization method due to the removal of iron impurities to trace amounts expands the field of its application.

**Keywords:** monocalcium phosphate, double superphosphate, purification, recycling technologies, re-crystallization.

Критический анализ состояния и развития производства, а также рынка минеральных удобрений в мире показывает их неуклонный рост, к 2025 г. прогнозируется увеличение мирового потребления минеральных удобрений на 15–20%. Такая тенденция характерна и для производства фосфорных удобрений в России, где только за последние 10 лет их потребление увеличилось более чем на 31% [1, 2].

Монокальцийфосфат (МКФ) является основным действующим веществом фосфорных удобрений и входит в состав простого, двойного и тройного суперфосфата. Эти удобрения в странах ближнего и дальнего зарубежья считаются наиболее востребованными продуктами, что объясняется сравнительно низкой стоимостью и высокой эффективностью удобрения, пригодного для большинства типов почв [3]. Кроме того, МКФ находит широкое применение в качестве кормовой добавки для животных [4].

Постоянный рост потребления минеральных удобрений приводит к истощению природных ресурсов Российской Федерации. Апатиты, применяемые в качестве основного сырья, представляют собой эндогенную породу. Общая формула:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}^-$ , где X – возможные анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . В среднем такой минерал содержит достаточное количество основного компонента  $\text{P}_2\text{O}_5$ , необходимого для производства удобрения высокого качества, порядка 35–42% [5].

В настоящее время в объеме общемировых запасов фосфатного сырья апатитовые руды составляют лишь 6%, а 94% приходится на фосфориты, которые отличаются низким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  и более высоким содержанием примесей, препятствующих переработке фосфоритов стандартными методами. По этой причине для повышения плодородия почв фосфориты, пройдя физико-механическую обработку, чаще всего, используются в виде фосфоритной муки (ООО «АИП «Фосфаты», ООО «ПГ «Фосфорит», ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», ООО «Верхнекам-

ские удобрения») [6]. Агрохимическая эффективность фосфоритной муки невелика из-за ограниченной подвижности фосфора, поэтому она используется исключительно на кислых и слабокислых почвах. По объему разведанных запасов Вятско-Камское месторождение фосфоритов является промышленно значимым и для его вовлечения в производство фосфорсодержащих удобрений необходима разработка рентабельной технологии с учетом специфики сырья [7–9].

В целях рационального использования минеральных ресурсов показана возможность комплексной переработки низкосортных видов фосфатного сырья [10]. Авторы предполагают обеспечить рентабельность его промышленной переработки с помощью рециркуляционной технологии, предусматривающей возврат маточного раствора в цикл [11], а также за счет использования в качестве реагентов отходов смежных производств – щелоков нефтехимического синтеза и газовой серы [12]. В качестве удобрений для органического земледелия рассматривается перспектива использования хвостов обогащения фосфоритов [13].

Значительное количество примесей  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ , содержащееся в фосфоритах, усугубляет их недостатки. Например, систематическое применение удобрений на их основе может привести к накоплению  $\text{Fe}^{3+}$  в почве. В их присутствии внесение расчетного количества водорастворимых удобрений, например,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ( $\text{PP} = 1-10^{-3}$ ) будет сопровождаться образованием цитраторастворимых фосфатов, в частности,  $\text{FePO}_4$  ( $\text{PP} = 1,30-10^{-22}$ ) [14, 15], а, следовательно, потерей целевого компонента вследствие снижения содержания его водорастворимой формы. Необходимую доступность фосфора растениям можно обеспечить лишь увеличением кислотности почвы, что неприемлемо для многих культур. Поэтому наличие полуторных оксидов в составе удобрения ограничивает область их применения.

Вследствие избыточного содержания алюминия и железа в почве отмечается их накопление растениями [16]. Кислотные свойства ионов металлов в большей мере проявляют ионы  $Fe^{3+}$ , что обусловлено их способностью к образованию гидрокомплексов, сопровождающееся выделением протонов [17].

При избыточных концентрациях ионы железа образуют хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами, нарушая нормальный обмен веществ, взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и вызывая разрыв. На поглощение и перенос железа в растениях влияет ряд факторов, из которых наиболее значимыми являются: pH, содержание кальция и фосфора, а также соотношение некоторых тяжёлых металлов. Установлено, что растения, хорошо обеспеченные питательными веществами, в частности, кальцием и кремнием, устойчивы к воздействию очень высоких концентраций железа [18].

Для разработки рациональной технологии получения МКФ, повышения его качества и расширения ассортимента продуктов на его основе рассматривается перспектива очистки  $Ca(H_2PO_4)_2$  от нежелательных примесей.

Целью настоящего исследования являлось исследование возможности повышения качества и расширения ассортимента продуктов на основе технического монокальцийфосфата с помощью удаления  $Fe^{3+}$  методом перекристаллизации.

**Объекты и методы исследования**

Экономическая и экологическая значимость получения фосфорных удобрений на основе низкосортных фосфоритов повышается благодаря применению схемы с рециклом маточного раствора.

В связи с этим исходными объектами исследования являлись образцы технического монокальцийфосфата (МКФ<sub>т</sub>), полученные по рециркуляционной технологии солянофосфорнокислотным разложением Вятско-Камского фосфорита, состав которого представляет собой (масс. %):  $P_2O_5$  – 21,7, CaO – 38,58, MgO – 0,45,  $Fe_2O_3$  – 3,99,  $Al_2O_3$  – 3,07,  $SiO_2$  – 14,3, прочие примеси – 10,1 [19]. Количественное определение  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  осуществляли стандартным комплексонометрическим методом [20], фосфора (в пересчёте на  $P_2O_5$ ) – фотоколориметрическим.

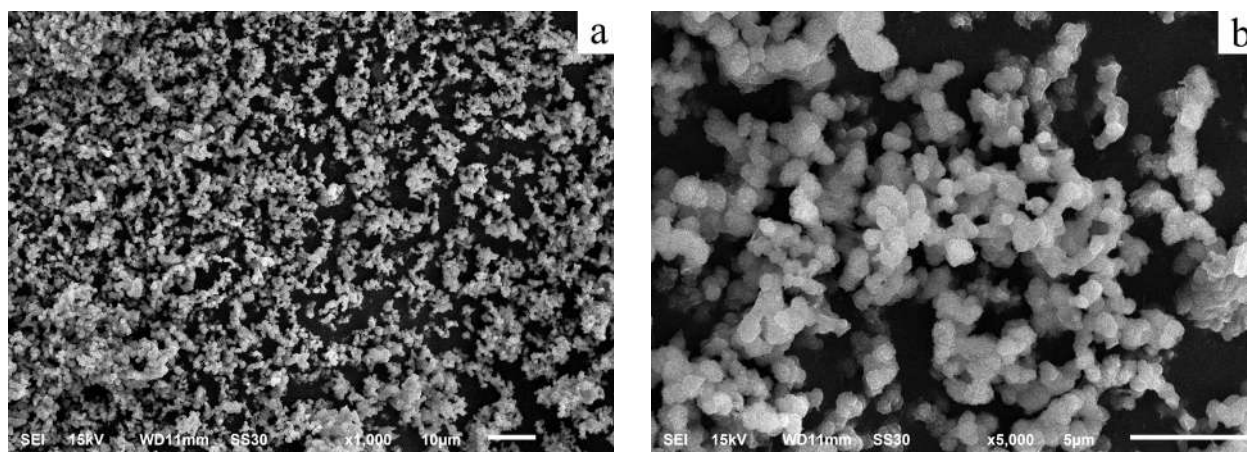
Статистическая обработка результатов химического анализа 28 образцов МКФ<sub>т</sub> с инертной примесью позволила получить его усреднённый состав, представляющий собой:  $P_2O_5$  = 35±5 масс. %, CaO = 28,8±1,2 масс. %, MgO = 1,6±1,3 масс. %,  $Fe_2O_3$  = 1,6±0,8 масс. % [21]. Морфологию образцов МКФ<sub>т</sub> и продуктов на его основе исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Теоретическая возможность очистки технического МКФ от примесей, экстрагируемых из Вятско-Камского фосфорита, оценивалась в сопоставлении с литературными данными, представленными в таблице [14, 15].

Из таблицы следует, что с увеличением производства растворимости (ПР) вещества растёт потребность в увеличении концентрации ионов  $OH^-$  для достижения полного осаждения. Зависимость растворимости ортофосфатов железа, алюминия и гидрофосфата кальция от pH имеет ярко выраженный характер, что объясняется присутствием аниона сравнительно слабой кислоты в составе солей. Следовательно, от pH раствора этих солей зависит не только факт выпадения осадка, но и полнота их осаждения, что делает возможным разделение ионов. Так, полное осаждение соли с низким ПР может быть достигнуто даже в сильнокислой среде, например, в условиях

Таблица / Table  
Произведения растворимости (ПР) соединений в техническом монокальцийфосфате без балластной примеси / Solubility product (SP) of compounds in technical monocalcium phosphate without ballast impu

Компонент Component	ПР IP	$pPP = -lgPP$ $pIP = -lgIP$	Растворимость, г · моль/л Solubility, g · mol/L
$Ca(H_2PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-3}$	3	$8,3 \cdot 10^{-5}$
$Mg_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$	13	$1,54 \cdot 10^{-15}$
$AlPO_4$	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24	$2,87 \cdot 10^{-19}$
$FePO_4$	$1,30 \cdot 10^{-22}$	21,89	$6,5 \cdot 10^{-23}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,7	$7,69 \cdot 10^{-31}$



**Рис. 1.** Микрофотографии осадков, выделенных из растворов технического монокальцийфосфата после перекристаллизации: а)  $\times 1,000$ , б)  $\times 5,000$

**Fig. 1.** Micrographs of sediments isolated from technical monocalcium phosphate solutions after recrystallization: а)  $\times 1,000$ , б)  $\times 5,000$

получения монокальцийфосфата по рециркуляционной технологии при  $\text{pH} \leq 0,5$ . Поэтому содержащиеся в маточном растворе  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{AlPO}_4$  способны выпасть в осадок [22].

### Результаты и обсуждение

Образцы технического продукта после 28 циклов эксперимента, представляющие собой кристаллогидрат монокальцийфосфата, промывали расчётным количеством воды и последующей фильтрацией очищали от балластной примеси, представленной, в основном, диоксидом кремния со структурой альфа-кварца. Полученный раствор, насыщенный монокальцийфосфатом, направлялся на перекристаллизацию, которая проводилась за счёт упаривания растворителя с уменьшением объёма в 2 раза, при  $100^\circ\text{C}$  на водяной бане.

В процессе перекристаллизации продукта после каждой стадии рециркуляционного процесса получения МКФ наблюдалось систематическое выделение осадков. С помощью метода СЭМ установлено, что осадки представляют собой частицы сферической формы с узким распределением по размерам ( $\approx 1$  мкм). На рисунке 1 (а, б) представлены микрофотографии осадков.

Из результатов химического анализа МКФ<sub>т</sub> видно, что среднее значение  $\text{P}_2\text{O}_5$  в нём соответствует показателям обогащённого суперфосфата  $\approx 35$  масс. %.

На рисунках 2, 3 (см. цв. вкладку II) представлено содержание целевого компонента и примеси железа, соответственно, в серии об-

разцов технического и очищенного продукта (МКФ<sub>о</sub>), в котором содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  увеличилось с  $35 \pm 5\%$  до  $47 \pm 5\%$ , и соответствует качеству двойного суперфосфата.

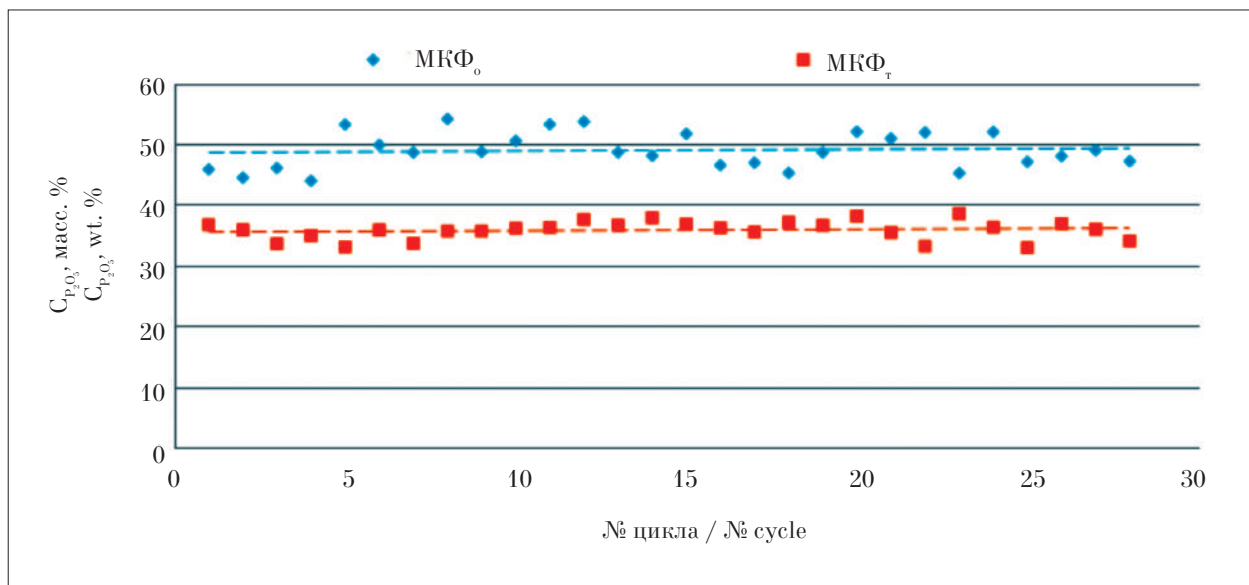
Кроме того, содержание  $\text{Fe}^{3+}$  после одноступенчатой изотермической перекристаллизации МКФ<sub>т</sub> снижено до  $0,05 \pm 0,04$  масс. %, что минимизирует потери подвижной формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  вследствие реакции ретроградации фосфора из  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в  $\text{FePO}_4$ .

### Заключение

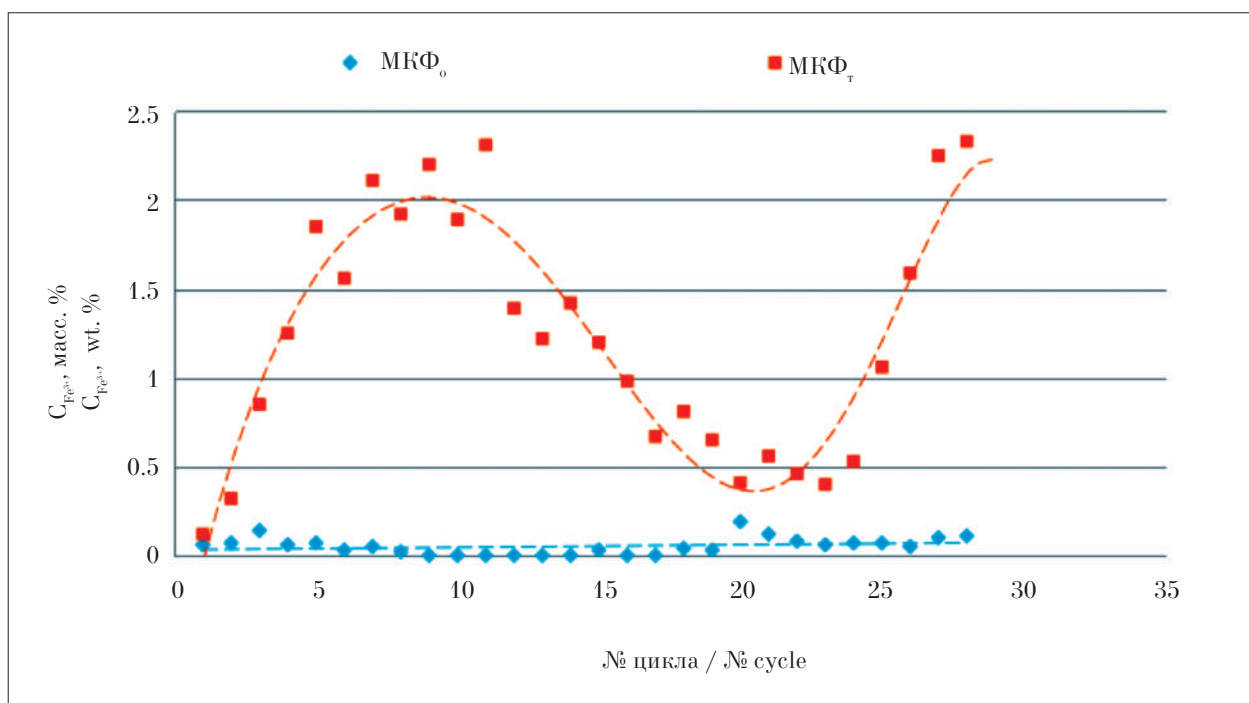
Систематические исследования процесса очистки образцов технического монокальцийфосфата на базе бедного фосфорита Вятско-Камского месторождения от примесей железа методом одноступенчатой перекристаллизации показали возможность получения продукта с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$   $47 \pm 5$  масс. %, соответствующего качеству двойного суперфосфата (ГОСТ 16306-80). Удаление примесей железа до следовых количеств  $0,05 \pm 0,04$  масс. % позволяет использовать удобрение на закрытых грунтах тепличных хозяйств, исключая риски накопления в них токсичных компонентов и, обеспечивая подвижную форму фосфора, доступную для растений. Очищенный монокальцийфосфат соответствует требованиям, предъявляемым к продуктам «зелёной» химии.

*Инструментальные исследования образцов проводили с привлечением оборудования Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева по государственному контракту № 13.ССР.21.0009.*

**И. А. Почиталкина, И. М. Костанов, И. Б. Сибирякова**  
**«Повышение качества и расширение ассортимента продуктов**  
**на основе технического монокальцийфосфата». С. 135.**



**Рис. 2.** Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> масс. % в техническом монокальцийфосфате (МКФ<sub>Т</sub>) и очищенном продукте (МКФ<sub>0</sub>)  
**Fig. 2.** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wt. % content in technical monocalcium phosphate (МКФ<sub>Т</sub>) and purified product (МКФ<sub>0</sub>)



**Рис. 3.** Содержание Fe<sup>3+</sup> масс. % в техническом монокальцийфосфате (МКФ<sub>Т</sub>) и очищенном продукте (МКФ<sub>0</sub>)  
**Fig. 3.** Fe<sup>3+</sup> wt. % content in technical monocalcium phosphate (МКФ<sub>Т</sub>) and purified product (МКФ<sub>0</sub>)

Литература

1. Ставцев А.Н., Алпатов А.В., Новоселов Е.А. Тенденции развития российского рынка минеральных удобрений // Экономика, труд, менеджмент в сельском хозяйстве. 2021. № 8 (77). С. 65–71.

2. Алтухов А.И., Сычев В.Г., Винничек Л.Б. Развитие производства и рынка минеральных удобрений // Плодородие. 2019. № 3 (108). С. 6–9.

3. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Гамзиков Г.П. Агрохимия. Москва: Изд-во ВНИИА им. Д.Н.Прянишникова, 2017. 854 с.

4. Шаймарданова М.А., Меликулов Г.Е., Хужамбердиев Ш.М., Мырзакулов Х.Ч. Технология получения кормового монокальцийфосфата из фосфоритов центральных Кызылкумов // Universum: технические науки. 2021. № 10-4 (91). С. 67–72.

5. Хузиахметов Р.Х., Губайдуллина А.М., Бреус И.П. Технология фосфорных и комплексных удобрений из низкокачественных фосфоритов различных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 106–112.

6. Исследовательская группа INFOMINE [Электронный ресурс] <https://infomine.ru/files/demo.pdf> (Дата обращения: 20.03.2023).

7. Павлов Н.Н. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1986. 336 с.

8. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.

9. Воробьев Н.И. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Минск: БГТУ, 2015. 177 с.

10. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе изучения химического и минералогического состава // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 4. С. 5–8.

11. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Ахназарова С.Л., Мырзахметова Б.Б. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 8. С. 453–456.

12. Хузиахметов Р.Х., Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Иванова Н.Н. Комплексная переработка природных фосфоритов с использованием щелочных отходов нефтехимического синтеза и сернистого газа // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 102–108.

13. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Богатырева Н.Н., Кантор Г.Я. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166.

14. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1982. 312 с.

15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

16. Пасынков А.В., Светлакова Е.В., Пасынкова Е.Н. Влияние длительного применения минеральных удобрений на содержание алюминия, марганца и железа в дерново-подзолистой почве // Реализация методологических и методических идей профессора Б.А. Доспехова в совершенствовании адаптивно-ландшафтных систем земледелия: материалы Международной научно-практической конференции. Коллективная монография. Т. 1. М.: Российский государственный аграрный университет – Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, 2017. С. 285–289.

17. Мотузова Г.В., Макарычев И.П., Петров М.И. Влияние ионов железа, ртути, меди на кислотно-основные свойства водных вытяжек из почв // Вестник Московского университета. 2011. № 4. С. 26–31.

18. Пироговская Г.В., Милоста Ю.Г. Влияние комплексных удобрений с добавками железосодержащих соединений на поступление железа в почву и растения льна масличного, урожайность и качество семян // Почвоведение и агрохимия. 2020. № 1 (64). С. 190–204.

19. Шмелёва А.А., Сибирякова И.Б., Костанов И.М. Определение состава бедного фосфатного сырья // Проблемы развития технического потенциала и направления его повышения: сб. статей по итогам Международной научно-практической конференции. Стерлитамак: АМИ, 2021. С. 86–89.

20. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2006. 414 с.

21. Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А. Получение  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  рециркуляционным способом из низкокачественных природных фосфатов // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 6 (241). С. 101–102.

22. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

References

1. Stavtsev A.N., Alpatov A.V., Novoselov E.A. Trends in the development of the Russian mineral fertilizers market // Economy, labor, management in agriculture. 2021. No. 8 (77). P. 65–71 (in Russian). doi: 10.33938/218-65

2. Altukhov A.I., Sychev V.G., Vinnichек L.B. Development of production and market of mineral fertilizers // Plodorodie. 2019. No. 3 (108). P. 6–9 (in Russian). doi: 10.25680/S19948603.2019.108.02

3. Mineev V.G., Sychev V.G., Gamzиков G.P. Agrochemistry. Moskva: Publishing house of VNIIA named after D.N. Pryanishnikov, 2017. 854 p. (in Russian).

4. Shaimardanova M.A., Melikulova G.E., Khuzhamberdiev Sh.M., Mirzakulov H.H. Technology of obtaining feed monocalcium phosphate from phosphorites of central Kyzilkum // Universum: technical sciences. 2021. No. 10–4 (91). P. 67–72 (in Russian). doi: 10.32743/UniTech.2021.91.10.12471

5. Khuziakhmetov R.H., Gubaidullina A.M., Breus I.P. Technology of phosphorus and complex fertilizers from low-quality phosphorites of various deposits // Bulletin of Kazan Technological University. 2009. No. 6. P. 106–112 (in Russian).
6. INFOMINE Research Group [Internet resource] <https://infomine.ru/files/demo.pdf> (Accessed: 20.03.2023) (in Russian).
7. Pavlov N.N. Inorganic chemistry. Moskva: Vysshaya Shkola, 1986. 336 p. (in Russian).
8. Yagodin B.A., Zhukov Yu.P., Kobzarenko V.I. Agrochemistry. Moskva: Kolos, 2002. 584 p. (in Russian).
9. Vorobyov N.I. Technology of phosphorous and complex fertilizers. Minsk: BSTU, 2015. 177 p. (in Russian).
10. Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B. Assessment of the possibility of enrichment and chemical processing of substandard phosphate rock based on the study of chemical and mineralogical composition // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2012. No. 4. P. 5–8 (in Russian).
11. Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Akhnazarova S.L., Myrzakhmetova B.B. Production of monocalcium phosphate from poor phosphate raw materials by liquid-phase recirculation method // Khimicheskaya tekhnologiya. 2012. V. 13. No. 8. P. 453–456 (in Russian).
12. Khuziakhmetov R.H., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Ivanova N.N. Complex processing of natural phosphorites using alkaline wastes of petrochemical synthesis and gas sulfur // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 102–108 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-102-108
13. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Prospects of using phosphate rock enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
14. Kreshkov A.P., Yaroslavtsev A.A. Course of analytical chemistry. Quantitative analysis. Moskva: Khimiya, 1982. 312 p. (in Russian).
15. Lurie Yu.Yu. Analytical chemistry handbook. Moskva: Khimiya, 1989. 448 p. (in Russian).
16. Pasyнков A.V., Svetlakova E.V., Pasynkova E.N. The effect of long-term use of mineral fertilizers on the content of aluminum, manganese and iron in sod-podzolic soil // Realization of methodological and methodological ideas of Professor B.A. Dospekhov in improving adaptive-landscape farming systems: Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Collective monograph. V. 1. Moskva: Rossiyskiy gosudarstvennyy agrarnyy universitet – MSKhA im. K.A. Timiryazeva, 2017. P. 285–289 (in Russian).
17. Motuzova G.V., Makarichev I.P., Petrov M.I. Influence of iron, mercury, copper ions on acid-base properties of water-extracts from soils // Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 17: Pochvedenie. 2011. No. 4. P. 26–31 (in Russian).
18. Pirogovskaya G.V., Milosta Yu.G. The effect of complex fertilizers with addition of iron-containing compounds on the intake of iron into the soil and oilseed flax plants // Soil science and Agrochemistry. 2020. No. 1. P. 190–204 (in Russian).
19. Shmeleva A.A., Sibiryakova I.B., Kostanov I.M. Determination of the composition of poor phosphate raw materials // Problems of development of technical potential and directions of its improvement: sbornik statey po itogam Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Sterlitamak: AMI, 2021. P. 86–89 (in Russian).
20. Vasiliev V.P., Morozova R.P., Kochergina L.A. Analytical chemistry. Laboratory workshop: a textbook for universities. Moskva: Drofa, 2006. 414 p. (in Russian).
21. Sibiryakova I.B., Kostanov I.M., Pochitalkina I.A. Getting  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  recirculating method of low-quality natural phosphates // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2021. V. 35. No. 6 (241). P. 101–102 (in Russian).
22. Alekseev V.N. Quantitative analysis. Moskva: Khimiya, 1972. 504 p. (in Russian).