

АЗОТФОСФОРСЕРУСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ, КЫЗЫЛКУМСКОЙ ФОСФОРИТОВОЙ МУКИ И ФОСФОГИПСА

¹Ф.А.Ибатов, ²А.А.Маматалиев, ²Ш.С.Намазов, ³У.Ш.Темиров

¹СП-АО “Elektrokimyozavod”,

²Институт общей и неорганической химии АН РУз,

³Навоийского государственного горно-технологического университета

Аннотация. Изучены состав и свойства гранулированных NPS-удобрений путем добавления в плавы аммиачной селитры (АС) Кызылкумской рядовой фосфоритовой муки (ФМ) и фосфогипса (ФГ) с последующим окатыванием нитратно-фосфатно-гипсовых смесей. ФГ является отходом (80 млн. т) производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Показано, что плавы АС декарбонизируют и активизируют фосфатное сырьё, который превращается в фосфорное удобрение с высоким содержанием усвояемых форм P_2O_5 и CaO . Определены прочность и время растворения в воде гранул NPS-удобрений. По характеристикам новый вид сложного удобрения значительно превосходит чистую аммиачную селитру.

Ключевые слова. Аммиачная селитра, фосфоритовая мука, фосфогипс, NPS-удобрение, состав и свойства.

AMMONIY NITRATI SUYUQLANMASI, QIZILQUM FOSFORIT UNI VA FOSFOGIPS ASOSIDA OLINGAN AZOT-FOSFORLI O‘G‘ITLAR

¹Ф.А.Ибатов, ²А.А.Маматалиев, ²Ш.С.Намазов, ³У.Ш.Темиров

¹“Elektrokimyozavod”, QK-AJ,

²O‘zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti,

³Navoiy davlat konchilik texnologiyalari universiteti

Annotatsiya. Ammiakli selitra (AS) suyuqlanmasiga Qizilqum oddiy fosfat uni (FU) va fosfogipsni (PG) qo'shib so'ngra, nitrat-fosfat-gips aralashmalarini jadal aralashtirish yo'li bilan olingan donador NPS-o'g'itlarning tarkib va xossalari o'rganildi. FG - bu ekstraksiya fosfor kislotasi (EFK) ishlab chiqarishi chiqindisi (80 mln. t) hisoblanadi. ko'rsatdiki, AS suyuqlanmasi fosfat xomashyosini karbonatsizlantiradi hamda faollashtiradi, bunda P_2O_5 va CaO ning o'simlik o'zlashtiradigan shakllari yuqori bo'lgan fosforli o'g'itlarga aylanadi. NPS-o'g'it donalarining mustahkamligi va suvda erish tezligi aniqlandi. Olingan yangi turdagi murakkab o'g'itlarning xossalari toza AS dan sezilarli darajada ustundir.

Ключевые слова. Ammiakli selitra, fosfarit uni, fosfogips, NPS-o'g'itlar, tarkib va xossalar.

NITROGEN-PHOSPHORUSERUS CONTAINING FERTILIZERS BASED ON AMMONIUM NITRATE MELT, KYZYLKUM PHOSPHORITE FLOUR AND PHOSPHOGYPSUM

¹F.A.Ibatov, ²A.A.Mamataliev, ²Sh.S.Namazov, ³U.Sh.Temirov

¹JSC "Elektrokimyozavod",

²Institute of General and Inorganic Chemistry of the UzAS,

³Navoi State Mining and Technological University

Annotation. The composition and properties of granular NPS-fertilizers were studied by adding ammonium nitrate (AN), Kyzylkum ordinary phosphate rock (FR) and phosphogypsum (PG) to the melt, followed by rolling nitrate-phosphate-gypsum mixtures. FG is a waste (80 mln. t) from the production of extraction phosphoric acid (EPA). It has been shown that AS melt decarbonizes and activates phosphate raw materials, which turns into phosphorus fertilizer with a high content of digestible forms of P_2O_5 and CaO. The strength and time of dissolution of NPS-fertilizer granules in water were determined. The characteristics of the new type of complex fertilizer are significantly superior to ammonium nitrate.

Keywords: Ammonium nitrate, phosphate rock, phosphogypsum, NPS-fertilizer, composition and properties.

Введение. Чтобы растение нормально росло и развивалось, его необходимо обеспечить достаточным количеством питательных веществ. Азот, фосфор, калий и сера являются основными питательными веществами для растений [1]. Чем, больше количества активных для растений макроэлементов в составе удобрений, тем выше их качество. Развитые страны в основном используют удобрения, содержащие 2-х- или 3-х питательных компонентов.

Ранее [2, 3] нами изучен процесс получения сложных NPK-удобрений путем добавления в плав АС порошков фосфоритового сырья (ФС) и хлорида калия (KCl). При этом количество ФС варьировалось в пределах от 20 до 30г, а KCl от 5.75 до 57.5 г по отношению к 100 г плава АС. Для гранулирования нитратно-фосфатного-хлоридного расплава был применён метод окатывания. Определен состав полученных удобрений. Показано, что расплав АС активизирует ФС, то есть переводит неусвояемые в нём формы P_2O_5 и CaO в усвояемую для растений форму. Так, при АС : ФС : KCl = 100 : 30 : 57.5 получается удобрение с содержанием 18.32% N, 2.42% P_2O_5 , 18.33% K_2O с прочностью гранул 9.31 МПа и времени растворения в воде 136.0 сек. В то время как прочность гранулы производственной АС равняется 1.6 МПа, а время их растворения - 46.8 сек.

В другом варианте предложено сложное NPS-удобрение на основе плава АС, ФМ и сульфата аммония [4]. Преимуществом применения $(NH_4)_2SO_4$ в составе сложных удобрений является наличие в нём серы. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на четвертое место после азота, фосфора и калия [5].

АО «Navoiyazot» в промышленном масштабе освоил производство фосфатизированной АС под названием азотнофосфорное удобрение (АФУ)

путём смешения расплава АС и ФМ Кызылкумов с последующим приллированием нитратно-фосфатного плава на гранбашне [6-8]. Согласно ТУ 6.1-00203849-111:2007 АФУ в своем составе содержит 22-28% азота, 1-6% P_2O_5 и имеет грансостав: 1-4 мм – не менее 95%, менее 1 мм - не более 3%. Прочность гранул АФУ в 4-5 раз превышает прочность АС. АФУ растворяется в воде значительно медленнее, чем АС. Необходимо отметить, что результаты опытно-промышленных испытаний и освоение технологии получения термостабильной АС с фосфатной добавкой показали следующие неполадки: при добавке ФМ температура кристаллизации плава снижается до 150°C, что приводит к резкому снижению производительности гранбашни; необходимость транспортировки фоссырья на высоту 60-75 метров, где осуществляется приготовление нитратно-фосфатного расплава в смесителе и гомогенизаторе, а это создает ряд технологических трудностей.

С целью устранения этих недостатков нами предложен процесс гранулирования расплава сложного состава не в гранбашне, а в барабанном грануляторе. Процесс осуществляется следующим образом: в плав АС вводят ФГ и ФМ в реакторе при различных массовых соотношениях исходных компонентов. Затем полученный нитратно-фосфатно-гипсовой расплав поступает в шнековый смеситель, куда подаётся ретур, а затем в барабан-гранулятор с последующим выделением товарной фракции. В нашем случае не требуется транспортировки ФС на большую высоту, где имеет место в технологии АФУ [9]. Организация производства новых видов NPK- и NPS-удобрений является продолжением технологической цепочки АФУ в деле использования низкосортных фосфоритов, не пригодных для производства аммофоса и его отхода – фосфогипса.

Новая технология позволяет также быстро изменять состав продукта, вводить в него другие питательные вещества. При этом все питательные

вещества будут находиться в одной грануле удобрений. К другим его достоинствам может быть отнесена относительная простота технологии в реализации и обслуживании. Но самое главное, обеспечивается производство термостабильной АС с хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами также, из техногенных отходов ФГ, ставший локальной проблемой по накопленному объему (80 млн тонн), можно будет получить высокоэффективное NPS-удобрение.

Методы и материалы. Задача настоящей работы – изучить состав и свойства продуктов, получаемых в результате введения в плав АС ФГ и Кызылкумской ФМ.

ФГ – отход производства ЭФК на Алмалыкском АО «Amphos-Maxam». ФГ в отвалах Алмалыка находится в виде дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с содержанием влаги 18-20%. Поэтому, прежде чем добавлять его к АС, он высушивался в термостате при 90°C до постоянной массы и затем измельчался в фарфоровой ступке до размера менее 0.25 мм. Состав сухого ФГ (масс. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 1.59; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ 1.48; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ 1.12; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 37.47; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ 19.08; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$ 11.26; $\text{SO}_{3\text{общ.}}$ 54.49; $\text{SO}_{3\text{усв.}}$ 27.4; $\text{SO}_{3\text{водн.}}$ 16.88.

ФМ имеет состав (вес. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 17.76; CaO 47.51; MgO 1.79; CO_2 17.02; Fe_2O_3 0.73; Al_2O_3 0.95; F 2.0; нерастворимый остаток 5.27; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ 3.15; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 17.74$. Её дисперсность характеризуется: класс (+1 мм) – 1.8%; (-1+0.63 мм) – 3.4%; (-0.63+0.4 мм) – 7.4%; (-0.4+0.315 мм) – 11.3%; (-0.31+0.25 мм) – 4.4%; (-0.25+0.16 мм) – 2.4%; (-0.16+0.1 мм) – 18.4%; (-0.1+0.05 мм) – 8.8%; (-0.05 мм) – 2.5%. ФМ предварительно размалывали до размера частиц менее 0.25 мм.

Для получения образцов NPS-удобрений в качестве азотного компонента использовали гранулированную АС (34.6% N и 0.28% MgO) производства АО «Maxam-Chirchiq».

Навеска АС расплавлялась при 175°C в металлической чашке путём электрообогрева. ФМ добавлялась к АС в таком количестве, чтобы массовое соотношение АС : ФМ в смеси варьировало от 100 : 3 до 100 : 50. А ФГ брали в количестве 5, 10 и 15% от общей массы смеси АС и ФМ. Смесь тщательно перемешивалась. Расплавы выдерживались при температуре 170-175°C. Общее время взаимодействия компонентов составляло 7-10 мин. Нитратно-фосфатно-гипсовой расплав после окончания взаимодействия компонентов переливался в фарфоровую чашку и по мере остывания интенсивно размешивалась стеклянной палочкой, в результате чего происходило гранулообразование. Масса охлаждалась, а затем рассеивалась по размерам частиц. Частицы с размерами 2-3 мм подверглись испытанию на прочность по ГОСТ 21560.2-82 [10]. После чего продукты измельчались и анализировались. Содержание азота в продуктах определяли по Кьельдалю – отгонкой аммиака в щелочной среде со сплавом Деварда с последующим титрованием [11]. Содержание SO_3^{2-} -ион определяли весовым - осаждением в виде сульфата бария [12]. Содержание P_2O_5 определяли дифференциальным способом [13]. Определение содержания СаО осуществляли комплексонометрическим методом: [14]. Следует отметить, что усвояемые формы P_2O_5 и СаО определяли в растворах 2 %-ной лимонной кислоты. Содержание CO_2 в продуктах определяли объемным методом разложением карбонатов соляной кислотой. По изменению содержания углекислоты рассчитывали степень декарбонизации сырья. Скорость растворения гранул образцов в воде определяли визуальным методом согласно по времени растворения удобрений. Для этого гранулу продукта следует опускать в стакан со 100 мл дистиллированной водой и фиксировали полное её растворение. Температура комнатная, испытания пятикратные. Результаты приведены в таблицах 1, 2 и на рисунке.

Результаты и обсуждение. Результаты показывают, что чем больше доля ФМ в смеси, тем ниже содержание азота, тем выше содержание фосфора в продукте. С увеличением количества добавки ФГ увеличивается содержание серы в продукте, но при этом снижается содержание азота и фосфора. При изучаемых диапазонах соотношений АС : ФМ = 100 : (3-50) и от 5 до 15 %-ной добавкой ФГ продукты содержат 20.03-32.0% N, 0.54-5.12% $P_2O_{5\text{общ.}}$, 2.26-6.28% SO_3 и 2.93-18.36% CaO.

Таблица 1

Химический состав продуктов, полученных на основе плава АС, ФМ и ФГ

Массовое Соотно- шение АС : ФМ	Содер- жание ФГ в смеси, %	Содержание компонентов, масс. %				$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$ по лим. к-те, %	$\frac{CaO_{\text{усв.}}}{CaO_{\text{общ.}}}$ по лим. к-те, %	$\frac{CaO_{\text{водн.}}}{CaO_{\text{общ.}}}$ %
		N	P_2O_5 общ.	SO_3	CaO _{общ.}			
100 : 3	5	32.0	0.54	2.26	2.93	92.56	96.05	56.97
100 : 3	10	30.25	0.51	4.35	4.24	92.32	95.66	67.09
100 : 3	15	29.12	0.48	6.25	4.99	92.29	89.52	71.28
100 : 10	5	29.94	1.64	2.26	5.72	90.64	94.35	52.67
100 : 10	10	28.55	1.51	4.35	6.82	90.41	90.39	57.92
100 : 10	15	27.33	1.49	6.25	8.05	90.36	89.22	60.08
100 : 20	5	27.34	2.83	2.27	9.04	89.09	91.43	37.86
100 : 20	10	26.16	2.71	4.35	10.17	88.88	85.17	43.90
100 : 20	15	25.01	2.59	6.25	11.24	88.74	81.06	49.02
100 : 25	5	26.31	3.42	2.26	10.71	88.47	89.36	28.74
100 : 25	10	25.09	3.27	4.34	11.77	88.21	81.18	38.69
100 : 25	15	23.94	3.21	6.25	12.59	88.09	76.88	42.79
100 : 30	5	25.22	3.85	2.27	11.93	85.15	86.72	24.83
100 : 30	10	24.08	3.66	4.36	12.95	84.92	78.35	32.29
100 : 30	15	23.05	3.51	6.24	13.79	84.73	75.49	36.81
100 : 40	5	23.41	4.56	2.27	14.53	78.91	82.27	19.95
100 : 40	10	22.30	4.45	4.35	15.54	78.63	72.46	28.10
100 : 40	15	21.36	4.40	6.25	16.12	78.38	71.03	29.85
100 : 50	5	21.87	5.51	2.27	16.64	69.50	77.03	15.54
100 : 50	10	20.80	5.24	4.35	17.44	69.14	74.20	22.05
100 : 50	15	20.03	5.12	6.28	18.36	68.94	71.11	24.83

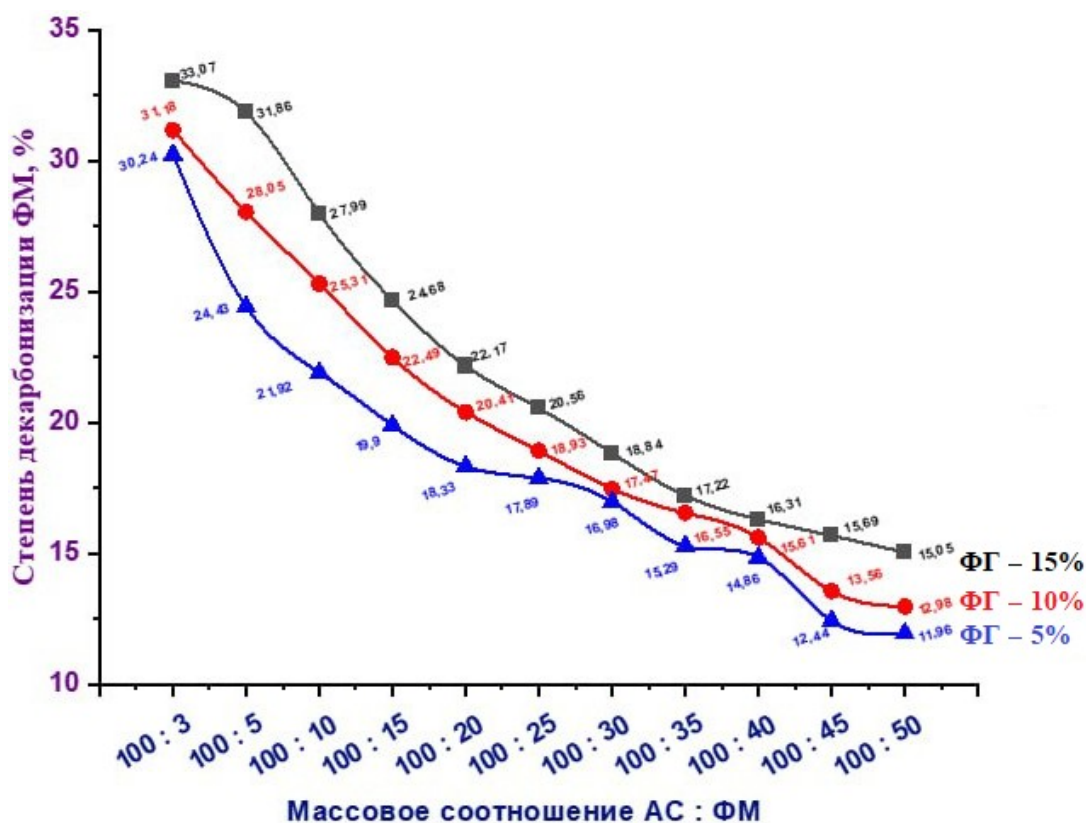


Рисунок. Степень декарбонизации фосмуки в зависимости от количества ФМ по отношению к плаву АС при массовых соотношениях АС : ФМ = 100 : (3-50) и добавки ФГ в количестве 5%, 10% и 15%.

Расплав АС значительно активизирует фосфатное сырье, переводя в нём неусвояемую форму P_2O_5 в усвояемую для растений форму. Так, если в исходной ФМ относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 составляет всего 17,74%, то при массовом соотношении АС : ФМ = 100 : 3 с 5 %-ной добавкой ФГ этот показатель повышается до 92,56%. А при АС : ФМ = 100 : 50 и 5 %-ной добавки ФГ – до 69,5%. Наиболее важный показатель, характеризующий стабильность удобрения – прочность их гранул.

Результаты таблицы 2 показывают, что добавление в плав АС как ФМ, так и ФГ значительно увеличивает прочность гранул АС. Прочность гранул традиционной АС с магниальной добавкой составляет 1,58 МПа (0,80 кг/гранулу). Наивысшей прочностью гранул (12,14 МПа) обладает

NPS-удобрение, полученное при массовом соотношении АС : ФМ = 100 : 50 с 15 %-ной добавкой ФГ. При этом готовое удобрение содержит 20,03% N, 5.12 P₂O₅_{общ.}, P₂O₅_{усв.} : P₂O₅_{общ.} = 68.94%, CaO_{усв.} : CaO_{общ.} = 71.11% и 6.28% SO₃ или 2.51% S (таблица 1). В продукте наличие водорастворимой формы CaO (CaO_{водн.} : CaO_{общ.} = 24.83%) характеризует процесс разложения карбоната кальция ФС в расплаве АС, о чем свидетельствует степень декарбонизации сырья до 33.07% (рис).

Наличие в полученных продуктах водорастворимой формы CaO свидетельствуют о разложении в ФМ карбоната кальция с образованием нитрата кальция, сопровождающейся выделением в газовую фазу диоксида углерода. Об этом показывают данные по степени декарбонизации ФС, которые находятся в пределах от 11.96 до 33.07% (рис).

Но следует отметить, что при одинаковых массовых соотношениях АС : ФМ с увеличением массовой доли ФГ значительно снижается степень декарбонизации ФС, тем самым относительное содержание водорастворимой CaO в продукте. Это говорит о том, что ФГ в нитратно-фосфатном расплаве намного подавляет процесс декарбонизации ФС.

Из таблицы 2 также видно, что при одном и том же массовом соотношении АС : ФМ увеличение добавки в количестве (5-15%) ФГ значительно повышает время растворения гранул NPS-удобрений в воде. Так, полное растворение в воде гранул АС с добавкой магнезита составляет в среднем 46.8 сек, а при соотношении АС : ФМ = 100 : 3 введение в состав нитратно-фосфатного расплава порошковидного ФГ в количестве 5-15% от общей массы смеси АС и ФМ время растворения гранул составляет 62.6-68.2 сек., при АС : ФМ = 100 : 20 – 104.6-124.0 сек. и при АС : ФМ = 100 : 50 – 145.4-242 сек. Отсюда делается вывод о том, что присутствие ФМ и ФГ в селитре способствует постепенному высвобождению азота из гранулы.

Таблица 2

**Прочность и скорость растворения гранул в воде образцов на основе
плава АС, Кызылкумской ФМ и ФГ**

Массовое соотношение АС : ФМ	Содер- жание ФГ в смеси, %	Прочность гранул			Скорость полного растворения гранул, сек.					Среднее значение, сек.
		кг/гранул	кг/см ² .	МПа	1	2	3	4	5	
АС с магнизиальной добавкой (0,28% MgO)		0.80	16.12	1.58	51	42	47	51	43	46.80
100 : 3	5	2.35	47.37	4.64	61	63	66	69	54	62.6
100 : 3	10	2.45	49.39	4.84	65	67	60	70	68	66.0
100 : 3	15	2.78	56.04	5.50	67	69	62	73	70	68.2
100 : 10	5	3.76	75.80	7.43	73	77	71	76	79	75.2
100 : 10	10	4.09	82.45	8.08	83	87	81	87	91	85.8
100 : 10	15	4.30	86.68	8.50	87	93	85	95	91	90.2
100 : 20	5	4.32	87.09	8.54	101	108	102	106	105	104.6
100 : 20	10	4.79	96.56	9.47	109	116	110	113	114	112.4
100 : 20	15	5.0	100.8	9.88	120	126	125	127	122	124.0
100 : 25	5	4.72	95.15	9.33	117	123	119	124	118	120.2
100 : 25	10	4.82	97.17	9.52	125	129	122	132	131	127.8
100 : 25	15	5.31	107.05	10.50	132	140	130	142	139	136.6
100 : 30	5	4.80	96.76	9.48	124	128	123	129	128	126.4
100 : 30	10	5.28	106.44	10.43	133	138	131	136	141	135.8
100 : 30	15	5.54	111.68	11.0	140	150	143	149	144	145.2
100 : 40	5	5.36	108.05	10.60	139	143	137	144	146	141.8
100 : 40	10	5.52	111.28	10.91	143	145	140	148	149	145.0
100 : 40	15	5.88	118.54	11.62	159	164	161	165	163	162.4
100 : 50	5	5.61	113.09	11.09	141	149	142	148	147	145.4
100 : 50	10	5.92	119.34	11.70	182	193	185	192	189	188.2
100 : 50	15	6.14	123.78	12.14	239	246	240	244	241	242.0

Закключение. Определены состав и свойства образцов NPS-удобрений, полученных на основе плава АС, ФМ Кызылкумов и ФГ, являющегося отходом производства ЭФК в широком диапазоне массового соотношения АС : ФМ = 100 : (3-50) и добавки ФГ в количестве 5, 10 и 15% от общей массы смеси. При этом показана принципиальная

возможность получения сложных NPS-удобрений с высоким относительным содержанием усвояемых форм P_2O_5 , CaO и серы. Установлено, что расплав АС активизирует ФМ, то есть переводит неусвояемую в нём форму P_2O_5 в усвояемую для растений форму. По показателям прочности и скорости полного растворения гранул в воде NPS-удобрение значительно превосходит стандартную АС.

Список литературы

1. Технология минеральных удобрений и солей / Қ.Ғафуров, И.Шамшидинов. Тошкент. – 2007. – 351 с.
2. Ибатов Ф.А., Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Товарные свойства азотфосфоркалийсодержащих удобрений на основе аммиачной селитры, Кызылкумских фосфоритов и хлорида калия // Узбекский Научно-технический и производственный журнал Композиционные материалы. – 2022. – № 2. – С. 124-127.
3. Ибатов Ф.А., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Азотфосфоркалийсодержащие удобрения на основе аммиачной селитры, Кызылкумских фосфоритов и хлорида калия // Научный вестник Наманганского государственного университета – 2022. – №6. – С. 83-90.
4. Ибатов Ф.А., Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. NPS-удобрения на основе плава аммиачной селитры, Кызылкумских фосфоритов и сульфата аммония // Химическая промышленность: г. Санкт – Петербург. – 2022. – № 1. – С. 23-32.
5. Милащенко Н.З. Сульфат аммония – перспективная форма азотного удобрения // Агрохимический вестник. – 2004. – № 2. – С. 3.
6. Реймов А.М., Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Физико-химические свойства фосфатизированной аммиачной селитры // Научно-информационный бюллетень «Мир серы, N, P и K». Москва. – 2011. – № 4. – С. 4-8.

7. Reymov A.M., Namazov Sh. S., Beglov B. M. Effect of phosphate additives on physical-chemical properties of ammonium nitrate // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Sofia. – 2013. – Volume 48. – Issue 4. – P. 391-395.
8. Реймов А.М. Разработка технологии получения фосфорных и сложных азотнофосфорных удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Автореф. дис. докт. техн. наук. - ИОНХ АН РУз, Ташкент. – 2014. – 81 с.
9. Патент № IAP 04527 РУз. Кл. С 05 G 1/00, С 05 В 7/00, С 05 С 1/00. Способ получения азотнофосфорного удобрения / Намазов Ш.С., Ботиров Б.Б., Пак В.В., Салихов Ш.И., Реймов А.М., Якубов Р., Беглов Б.М., Курбаниязов Р.К., Пирманов Н.Н., Закиров Б.С. – Б.И. – 2012. – № 7.
10. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 4 с.
11. ГОСТ 30181.4-94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда). - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1996. – 8 с.
12. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // – М.: Химия. – 1975. – 218 с.
13. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1997. – 37 с.
14. ГОСТ 24596.4-81. Фосфаты кормовые. Методы определения кальция. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2004. – 3 с.