

УДК 661.152

DOI: 10.15372/KhUR2024573

EDN: OZHYMZ

Новые возможности производства и применения сульфата аммония и сложных удобрений на его основе

А. К. СЕРИКБАЕВА¹, А. Ш. АККЕНЖЕЕВА¹, А. Ч. БУСУРМАНОВА¹, К. Ж. ЖУМАШЕВ²,
А. А. МАУЛЕШЕВ³, Ж. К. АЛТЫБАЕВА¹

¹Каспийский университет технологии и инжиниринга им. Ш. Есенова,
Актау, Казахстан

E-mail: akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Караганда, Казахстан

³АО “КазАзот”,
Актау, Казахстан

(Поступила 28.08.2023; после доработки 19.10.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Рассмотрены традиционные и новые способы производства сульфата аммония и комплексных солей на его основе. В Казахстане остается нерешенной проблема реализации многих отходов и побочных продуктов металлургических предприятий, в частности технического сульфата аммония, образующегося в коксохимическом производстве АО “АрселорМиттал Темиртау”, который мог бы стать вторичной сырьевой базой для производства товарных продуктов. Представлены альтернативные способы получения сульфата аммония из промышленных, сельскохозяйственных отходов и отходов животноводства, а также различные области его применения. Показана актуальность производства комплексных солей на основе сульфата аммония и возможность увеличения его потребления в сельском хозяйстве за счет получения комплексных солей со сниженной кислотностью и повышенным содержанием полезных компонентов. Предложены новые возможности применения сульфата аммония и перспективность его использования в качестве реагента для производства кальцинированной соды и гидрофторида аммония.

Ключевые слова: сульфат аммония, комплексные соли, азотное удобрение, сложные удобрения, гранулирование

ВВЕДЕНИЕ

Сульфат аммония (CA , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) представляет собой белый кристаллический порошок, находит широкое применение, особенно в сельском хозяйстве в качестве удобрения, выступая источником азота и серы. Содержание азота в СА достигает 21 мас. %, серы – 24 %, что благотворно действует на растения, в первую очередь на их корневую систему [1–3].

Поскольку в сельском хозяйстве часто используется подход интенсивного земледелия,

требуется не только поддерживать в почве баланс фосфора, азота и калия, но и обеспечивать питание растений серой, причем необходимо соблюдать молярное соотношение N и S от 10 : 1 до 5 : 1. Если содержание серы в почве будет ниже нормы, то снизится количество и качество сельскохозяйственных культур. В особенности это может повлиять на содержание и тип белков в растениях. Кроме того, сера участвует в бактериальном фотосинтезе.

Отмечено, что повсеместно пахотные почвы недостаточно обеспечены подвижными форма-

ми серы [4]. Наличие же в составе СА легкоусвояемых серы и азота, положительно влияющих на плодородие почв и качество выращиваемых растений, способствует его использованию в сельском хозяйстве.

По сравнению с другими азотными удобрениями, такими как карбамид (мочевина) и нитрат аммония (НА, аммиачная селитра, NH_4NO_3), СА имеет некоторые агрономические и экологические преимущества [5–7]:

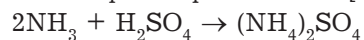
- отсутствие потенциальной токсичности водного раствора аммиака (NH_3) для растений в щелочных почвах;
- отсутствие потери азота за счет улетучивания NH_3 при поверхностном нанесении на кислые или нейтральные почвы;
- лучший источник азота для засоленных почв за счет снижения негативного специфического воздействия NaCl на рост растений и для натриевых и известковых почв за счет улучшения структуры почвы;
- положительное воздействие подкисления почвы на увеличение доступности почвенного фосфора (Р) и внесенных фосфоритов, а также почвенных и внесенных питательных микроэлементов;
- отсутствие вклада выбросов CO_2 в парниковые газы;
- повышение кислотности ризосферы за счет предпочтительного поглощения ионов NH_4^+ из СА по сравнению с NO_3^- из НА, что может увеличить доступность почвенного фосфора, внесенных фосфоритов и питательных микроэлементов;
- меньшее выщелачивание NH_4^+ из СА по сравнению с NO_3^- из НА может повысить эффективность азота и уменьшить загрязнение нитратами подземных вод и в итоге питьевой воды;
- меньшая денитрификация почв при использовании СА по сравнению с НА, что может повысить эффективность азота и снизить выбросы парниковых газов (NO и N_2O).

Цель настоящей обзорной работы – анализ традиционных и новых способов производства СА и комплексных солей на его основе.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Традиционные методы получения

Сульфат аммония в лаборатории получают взаимодействием концентрированной серной кислоты и раствора аммиака [8–10]:



Наиболее широко в химической промышленности применяются следующие способы получения СА [11]: прямая нейтрализация серной кислоты аммиаком; обработка гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) раствором карбоната аммония; переработка отходов производства капролактама; взаимодействие аммиака из газа коксовых печей с серной кислотой; взаимодействие горячих дымовых газов электростанций и заводов по производству серной кислоты с аммиаком, который связывает имеющиеся в газе оксиды серы в различные соли аммония, в том числе с образованием СА. Производство СА при прямой нейтрализации осуществляется двумя способами – “мокрым” и “сухим”. Процессы в обоих случаях протекают по одинаковому механизму, но различаются приемами проведения реакции [12, 13]. Авторами [14] внесены изменения в конструкцию установки для получения жидкого СА, благодаря чему повысилась экологическая безопасность, уменьшился расход аммиака, были исключены выбросы газов в атмосферу. Сульфат аммония, получаемый в виде кристаллов, имеет следующие недостатки: кристаллы характеризуются малой прочностью, способны к агломерации. В промышленном производстве для улучшения эксплуатационных свойств удобрения применяется гранулирование, так как гранулированный СА удобен в работе, лучше хранится, его удобно дозировать и вносить в почву.

Создание новых композитных гранулированных удобрений имеет актуальное значение. В производстве удобрений на основе СА с добавлением органических и неорганических примесей важное место занимают процессы выпаривания и массовой кристаллизации, которые определяют морфологические свойства получаемого гранулированного материала. В ходе экспериментального исследования установлено [15], что процесс выпаривания включает три основных этапа: 1) нагрев от начальной температуры до равновесной; 2) равновесное выпаривание; 3) снижение скорости сушки с образованием корки и формированием твердой кристаллической фазы. Авторами [16] разработан способ получения СА в виде гранул, характеризующихся меньшим размером и более высокой прочностью. Процесс проводится в две стадии: сначала в емкостном реакторе, затем в трубчатом реакторе с последующими гранулированием и сушкой в барабанном грануляторе-сушилке (БГС). Гранулирование в БГС имеет ряд преимуществ: за счет неоднократного послойного роста гранул их структура уплотняется, что обеспечивает их

высокую прочность. Данная технологическая схема достаточно проста, так как в одном аппарате совмещены стадии гранулирования и сушки; процесс гранулирования также становится простым в управлении.

*Методы получения из отходов
промышленных производств
и сельского хозяйства*

Известны экологические проблемы хранения и переработки фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты, выбрасываемого в отвалы на предприятиях по производству фосфорсодержащего удобрения (аммофос). В работах [17–21] предпринята попытка исключить или значительно уменьшить объемы этого отхода за счет конверсии гипса в фосфорнокислотной пульпе в СА и гидрофосфат калия (дикальцийфосфат). Жидкостная конверсия – наиболее эффективный способ переработки фосфогипса, обеспечивающий высокие выход СА и качество получаемого продукта. Однако недостатком стадии конверсии фосфогипса являются низкие показатели по фильтрации фосфомела (карбоната кальция) под вакуумом [22]. При проведении исследований авторы [23] добились уровня конверсии 98 %. Конверсия проводилась в закрытом сосуде в течение длительного времени под давлением. В [24] отходы фосфогипса перед производством СА обрабатывались с помощью серной кислоты, чистота полученного СА составила 95 %. Авторы [25] исследовали процесс получения удобрения из отходов фосфогипса с целью составления технологической схемы. Так, при добавлении карбоната аммония в качестве основного продукта получали СА, а в качестве побочного – карбонат кальция.

Сульфат аммония и нитрат аммония (НА, аммиачная селитра) в настоящее время включены Европейской комиссией в список высокоприоритетных продуктов, потенциально способных заменить синтетические азотные удобрения [26]. Авторы [26, 27] изучали альтернативные способы очистки аммиака с целью получения СА и НА на различных установках, оценки их характеристик и эффективности производимого конечного продукта (удобрения). Так, СА образовывался как основной продукт в струбберах с кислотным распылением, используемых на животноводческих предприятиях для сокращения выбросов аммиака. В этих струбберах разбавленная серная кислота вступает в реакцию с воз-

духом, насыщенным аммиаком от вытяжных вентиляторов животноводческих помещений [27].

В настоящее время доступны новые экономичные удобрения с контролируемым высвобождением, которые используются на таких полевых культурах, как кукуруза, пшеница [28].

Животноводство на небольших территориях создает риск чрезмерного производства отходов (навоза), что ведет к значительному увеличению выбросов азота в окружающую среду и, следовательно, загрязнению воздуха и воды. Проблемы транспортировки, потери питательных веществ в окружающую среду, чрезмерного внесения удобрений могут быть решены путем разделения навозной жижи на фракции. Однако такая переработка является дорогостоящей и сложной. Извлечение аммонийных удобрений из навоза можно производить с применением мембранных процессов и физико-химических методов. В настоящее время для этих целей наиболее эффективны нанофильтрация, обратный осмос, мембранная дистилляция в сочетании с ультрафильтрацией и отгонка воздухом. Процессы в значительной степени зависят от выбора соответствующей предварительной обработки, поскольку остаточные частицы приведут к загрязнению мембран и отпарных колонн, что сильно повлияет на производительность [29].

В Казахстане остается нерешенной проблема реализации многим отходам и побочным продуктам металлургических предприятий, которые могли бы стать вторичной сырьевой базой для производства товарных продуктов, в частности химических реагентов. К числу таких побочных продуктов можно отнести технический СА, образующийся в коксохимическом производстве АО “АрселорМиттал Темиртау”, который не применяется в качестве удобрения из-за несоответствия требованиям государственного стандарта. Однако значительные накопления в Карагандинской области (Казахстан) технического СА после его дополнительной очистки могут широко использоваться в народном хозяйстве.

Технический СА, вырабатываемый АО “АрселорМиттал Темиртау”, загрязнен тяжелыми смолами, включающими пиридиновые основания, имеет грязноватый цвет с красными включениями, неприятный запах и без очистки не пригоден для использования в качестве удобрения или для других целей. Известные методы очистки от указанных примесей (например, перекристаллизация) не эффективны, поскольку пиридиновые основания также растворимы в

воде и при кристаллизации СА соосажаются; кроме того, этот процесс энергоемкий. Для решения этого вопроса авторы [30] предложили технологию очистки технического СА с получением товарного продукта. Был использован метод отмывки грязного СА насыщенным раствором той же соли в условиях интенсивного перемешивания во флотомашинах. После удаления основной массы смолистых веществ растворенную часть отделяли или фильтрацией, или с использованием экстрагентов.

Увеличение потребления СА в сельском хозяйстве возможно при получении комплексных солей со сниженной кислотностью и повышенным содержанием полезных компонентов. Например, добавка НА в состав комплексного удобрения гарантированно предотвращает превышение концентрации нитратов в овощах и других видах сельскохозяйственных культур.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Производство комплексных удобрений

Актуально получение двойных солей на основе СА и сульфата магния, содержащих азот и серу в степенях окисления, легко усвояемых растениями [31].

Двухкомпонентным удобрением, включающим одновременно азот и серу в форме сульфата, является мочеви́на с сульфатом аммония (МСА). Оно образуется в результате смешения мочевины и СА. Для получения МСА-удобрения применяют два способа: добавление серы к раствору мочевины в форме расплавленной соли либо распыление мочевины и СА в грануляторе. Методика получения твердого удобрения на основе МСА заключается в простом перемешивании после добавления на стадии грануляции в барабанах и чанах твердого СА к расплавленной мочеvine [32]. Данный способ не сложен, но имеет множество недостатков. Сульфат аммония часто содержит различные примеси, что не обеспечивает стабильного качества продукта. Другая методика основана на применении в качестве исходных материалов жидких компонентов – аммиака и серной кислоты. В работе [33] рассматривается метод получения комплексных удобрений на основе МСА из серной кислоты, аммиака и мочевины.

Сульфат-нитрат аммония (СНА) – одно из первых синтетических удобрений, которое уже на протяжении почти ста лет применяется

для обеспечения растений важными первичными и вторичными питательными веществами, азотом и серой. Удобрения на основе СНА обычно производят грануляцией твердых частиц СА с растворами НА. Другим способом СНА-удобрение можно получать путем отверждения расплава-пульпы, содержащей СА и НА. Известно несколько вариантов превращения расплава-пульпы в твердые частицы удобрений с необходимыми физическими свойствами. Авторы [34] разработали способ производства производственного твердого СНА, который предусматривает стадии отверждения расплава-пульпы, содержащей СА и НА, в слое для грануляции с образованием твердых гранул СНА, содержащих двойную соль СНА (соотношение НА/СА = 2 : 1). Полученные твердые гранулы СНА характеризуются пониженной чувствительностью к влаге и считаются безопасным материалом.

Из числа разнообразных по своим свойствам минеральных удобрений наибольшим спросом у потребителей пользуются гранулированные комплексные NPK-удобрения, содержащие азот (N), фосфор (P) и калий (K). Анализ работ [35–41] показал, что для получения комплексных NPK-удобрений в качестве азотсодержащего компонента в основном используют дорогостоящие НА (аммиачная селитра) и карбамид. Сведения по использованию СА для получения комплексных удобрений в научной и патентной литературе ограничены. Авторы [42, 43] проводили исследования на удобрении состава $N/P_2O_5/K_2O$ (1 : 1 : 1), в котором в качестве основного азотсодержащего компонента применяли СА, фосфорсодержащим компонентом служил диаммофос, а калийсодержащей добавкой – хлорид калия и отработанный магниевый электролит, содержащий 74 % KCl. В качестве связующего материала использовали 10 % водный раствор соединения кремния.

Немаловажную роль играет получение двойной соли на основе СА и НА, поскольку индивидуальное применение последнего компонента часто приводит к превышению нитратов в выращиваемых культурах. Аммиачная селитра является концентрированным, эффективным и самым распространенным в мире азотным удобрением [44], недостатки которого устраняются, если на базе АС производить NPS-удобрения, содержащие азот (N), фосфор (P) и серу (S). Аммиачная форма азота, находящаяся как в НА, так и в СА, хорошо доступна растениям, относительно малоподвижна и не вымывается

из почвы. При включении в состав комплексных удобрений СА сера предотвращает появление корневой гнили, являясь профилактическим средством возникновения фитофтороза. При формировании урожая сельскохозяйственных культур сера служит компонентом белков и аминокислот [45]. Гранулы аммиачной селитры (HA , NH_4NO_3), содержащие фосфатно-сульфатную добавку, обладают значительно большей стойкостью к воздействию переменной температуры, чем гранулы самого HA . Об уменьшении взрывоопасности HA в присутствии СА свидетельствуют результаты работ [46, 47]. Авторы [48] исследовали влияние хлорид-, сульфат-ионов на разложение HA в сильноокислом водном растворе при температуре его кипения. Обнаружено, что сульфат-ионы не проявляют каталитической активности при разложении HA в отличие от хлорид-ионов, которые обеспечивают быстрое разложение HA на N_2O и H_2O . В работе [49] HA модифицирован химическими удобрениями, в частности гидрофосфатом аммония (диаммонийфосфат, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), дигидроортофосфатом аммония (моноаммонийфосфат, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), СА ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), сульфатом калия (K_2SO_4) и хлоридом аммония (NH_4Cl), а затем смешан с мазутом и древесными опилками для получения взрывчатых веществ. Установлено, что детонация взрывчатых веществ не может быть инициирована при содержании СА в модифицированном HA более 25 %. Авторы [50] разработали способ стабилизации HA , который заключается в опудривании гранул HA высококарбоновой фосфоритной мукой в насыщенном растворе СА. При опудривании гранул на их поверхности образуется защитный слой, который служит каркасом, изолирующим HA от внешней среды. Несмотря на улучшение физико-химических свойств гранулированного HA , данный подход нельзя признать эффективным. Существенным недостатком используемых добавок является то, что они в применяемых количествах (до 5 мас. %) не предотвращают разрушения гранул HA в результате модификационных превращений, происходящих при колебаниях температуры.

Предложены альтернативные способы получения сложных удобрений. Преимущество этих методик заключается в том, что при их осуществлении все питательные вещества находятся в одной грануле удобрений. Авторами [51] получено комплексное NPS-удобрение. Процесс получения заключается в следующем: в расплавленный HA подаются фосфатное сырье и СА.

При этом процесс протекает в шнековом смесителе с последующим гранулированием в барабане-грануляторе. Новая технология позволяет быстро изменить состав продукта, вводить в него микроэлементы и другие вещества и в целом является безотходной технологией производства. При этом содержание усвояемой формы P_2O_5 в продукте возрастает до 75–90 % за счет активации фосфатного сырья. Определены состав и свойства образцов NPS-удобрений, полученных на основе плава HA , фосфоритовой муки (ФМ) и СА в широком диапазоне значений массового соотношения $\text{HA}/\text{ФМ} = 100 : (20-30)$ и молярного соотношения компонентов СА/ HA – от 1 : 1 до 1 : 8. При этом показана принципиальная возможность получения сложных NPS-удобрений с высоким относительным содержанием усвояемых форм P_2O_5 , CaO и серы [51]. Кроме того, авторами [52] был предложен малоотходный способ получения комплексного удобрения на основе сернокислотной переработки термически прокаленного фосфоритного концентрата. Процесс заключается в аммонизации фосфорнокислотно-гипсовой пульпы (полупродукт “мокрого” способа производства фосфорной кислоты), при этом введение в суспензию HA и KCl при соотношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{N}/\text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ позволяет получить сбалансированное по питательным компонентам комплексное удобрение, степень конверсии фосфогипса составляет 99,6 %.

Производство химических реактивов

Сульфат аммония – химическое соединение, которое широко используется в различных сферах: в производстве вязкого волокна, в биохимии для очистки белков, в пищевой промышленности, в технологии хлорирования воды с аммонизацией. Также он может применяться в горной промышленности в качестве гелеобразующего компонента, для получения гербицидов, кормов для животных, для процесса выделки кожи. Для снижения горючести и устранения опасности воспламенения в состав взрывчатых веществ можно вводить СА. Однако нам неизвестно о применении СА ни в одной из этих отраслей на территории Казахстана.

Авторами данной статьи разработаны различные технологии использования СА, открывающие перспективы для расширения области его применения [53], в частности при производстве кальцинированной соды по новой технологии [54], а также в производстве фторидов и строительных материалов на основе гипса [55, 56].

Показано, что СА может найти применение в качестве реагента при синтезе карбоната натрия и фторидов аммония.

В настоящее время соду в промышленности получают аммиачным способом. Постоянный рост цен на энергоносители и сырье приводит к увеличению себестоимости соды, получаемой по базовой технологии. В связи с этим актуален поиск альтернативных методов, обеспечивающих получение соды с низкой себестоимостью. Такой альтернативой может стать аммиачная технология, предусматривающая использование СА в качестве источника аммиака. Для реализации базовой технологии в качестве сырья необходимы поваренная соль (NaCl), известняк (CaCO_3) и кокс, в то время как для реализации предлагаемой технологии – только поваренная соль и кокс [57, 58].

Получение гидрофторида аммония по традиционной технологии с использованием концентрированной серной кислоты сопряжено с рядом технологических трудностей. Учитывая это, нами предложен альтернативный вариант получения гидрофторида аммония с использованием СА – побочного продукта коксохимического производства. По результатам термодинамического и дифференциально-термического анализа взаимодействия гидрофторида кальция с СА установлен механизм протекания этой реакции по мере нагревания смеси. Показано, что сначала происходит разложение СА с образованием гидросульфата аммония, аммиака, триоксида серы и воды, которые затем взаимодействуют с фторидом кальция с образованием фторида аммония, фтороводорода и сульфата кальция. Аммиак и фтороводород далее могут быть также переработаны во фторид аммония. Из фторида аммония затем получают гидрофторид аммония [59–61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сульфат аммония может быть получен различными способами как в качестве побочного продукта, так и в качестве основного продукта взаимодействия серной кислоты и аммиака. Кроме того, получение комплексных солей на основе СА имеет актуальное значение. Увеличение потребления СА в сельском хозяйстве возможно при производстве комплексных солей со сниженной кислотностью и повышенным содержанием полезных компонентов. Расширение областей применения СА возможно через увеличение ассортимента химической продукции на его основе.

На основании проведенных исследований авторами установлена возможность использования СА в качестве реагента для получения фторида аммония из природного фторида кальция. Фторид аммония далее может быть переработан в гидрофторид аммония. Изученная реакция взаимодействия фторида кальция с СА может служить в качестве химической основы альтернативной технологии получения гидрофторида аммония.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP 19677917).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schwenke G., McMullen G. Nitrogen Volatilization from Northern Cropping Soils. 17.09.2009 [Electronic resource]. URL: <https://grdc.com.au/resources-and-publications/grdc-update-papers/tab-content/grdc-update-papers/2009/09/nitrogen-volatilisation-from-northern-cropping-soils> (accessed 26.08.2023).
- Alemneh D., Gete Z., Solomon A., Mekonnen L. Towards sustainable agriculture and rural development in the Ethiopian highlands // Proceedings of the Technical Workshop on Improving the Natural Resources Base and Rural Well-being. Bahir Dar, Ethiopia, 2003. Art. 17. P. 1124–1132.
- Tisdale S. L. Sulphur in forage quality and ruminant nutrition. The Sulphur Institute. Technical Bulletin No. 22, 2002 [Electronic resource]. URL: https://fertiliser-society.org/wp-content/uploads/2019/11/tsi_bulletin_22_ifs_reprint.pdf (accessed 26.08.2023).
- Лапа В. В. Система применения удобрений: Учеб. пособие. Гродно: ГГАУ, 2011. 418 с.
- Hoefl R. G., Sawyer J. E., Vanden-Heuvel R. M., Schmitt M. A., Brinkman G. S. Crop response to sulfur on Illinois soils // Journal of Fertilizer. 1985. Vol. 2, No. 1. P. 94–105.
- Dudal R. Forty years of soil fertility work in sub-Saharan Africa / Integrated Plant Nutrient Management in Sub-Saharan Africa: From Concept to Practice. Wallingford UK: CABI Publ., 2001. P. 7–21.
- Chien S. H., Mercedes M., Villagarcia S. Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact: A review // Soil Science. 2011. Vol. 176, No. 7. P. 327–335.
- Гурец Л. Л., Пляцук Л. Д., Моисеев В. Ф. Специальное оборудование и процессы неорганической химии: Учебник. Сумы: Сумский гос. ун-т, 2015. 360 с.
- Поляков Н. Н. Сульфат аммония: Справ. азотчика. М.: Химия, 1987. 464 с.
- Шатов А. А. Производство кальцинированной соды – от прошлых к новым технологиям // Фундаментальные и прикладные исследования. 2017. № 1. С. 41–63.
- Marcu A., Stoefs W., Belis D., Tuokko K. Sectoral case study – Soda ash: Climate for sustainable growth. Brussels: Centre for European Policy Studies, 2015 [Electronic resource]. URL: https://www.researchgate.net/publication/296692751_Sectoral_case_study_-_Soda_ash_Climate_for_Sustainable_Growth (accessed 26.08.2023).
- Махрова Д. А. Технология получения сульфата аммония на химическом производстве // Сб. науч. трудов по ма-

- териалам XXIV Междунар. науч.-практ. конф. “Научное сообщество XXI века”. Анапа, 2021. С. 26–29.
- 13 Справочник азотчика. Изд. 2-е, переработ. / под общ. ред. Е. А. Мельникова. М.: Химия, 1987. С. 229–232.
 - 14 Пат. RU 2393993 C2, 2010.
 - 15 Hotskyi Ya. H., Ivanitsky G. K., Stepaniuk A. R. Investigation of the evaporation and crystallization of a sessile drop of ammonium sulfate solution on a smooth heated surface // *Thermophysics and Thermal Power Engineering*. 2021. Vol. 43, No. 4. P. 51–61.
 - 16 Пат. RU 2618763 C2, 2017.
 - 17 Садыков Б. Б., Сейтназаров А. Р., Ибрагимов Г. И., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. Изучение взаимодействия компонентов в системах $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ // *Хим. пром-сть*. 2006. Т. 83, № 12. С. 568–575.
 - 18 Садыков Б. Б., Реймов А. М., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. Взаимодействие компонентов фосфорнокислотно-гипсовой пульпы при ее глубокой аммонизации // *Хим. пром-сть*. 2006. Т. 83, № 9. С. 411–415.
 - 19 Sadykov B. B., Volynskova N. N., Namazov Sh. S., Beglov B. M. Technology for manufacturing fertilizer “Superfos” containing nitrogen, phosphorus, sulfur and calcium // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81, No. 9. P. 1667–1672.
 - 20 Садыков Б. Б., Волынская В. Н., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. Материальные потоки при производстве супрефоса из мытого сушеного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием экстракционной кислоты из мытого сушеного термоконцентрата // *Хим. пром-сть*. 2008. Т. 85, № 4. С. 185–192.
 - 21 Пат. UZ IAP 03481, 2007.
 - 22 Сизяков В. М. Проблемы получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов // *Сб. материалов III Междунар. конгресса “Цветные металлы-2011”*. Красноярск, 2011. С. 100–107.
 - 23 Шыхмурадова З. Г., Сарыева О. Х., Нурмурадов Б. К. Получение строительного известняка и сульфата аммония из фосфогипса // *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. “Наука и образование в современном мире”*. Нефтекамск, 2020. С. 23–28.
 - 24 Kandil A.-H. T., Cheira M. F., Gado H. S., Soliman M. H., Hesham M. A. Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2017. Vol. 10, No. 1. P. 24–33.
 - 25 Abbas K. K. Study on the production of ammonium sulfate fertilizer from phosphogypsum // *Engineering and Technology Journal*. 2011. Vol. 29, No. 4. P. 814–821.
 - 26 Sigurnjak I., Brienza C., Snauwaert E., de Dobbelaere A., de Mey J., Vaneeckhaute C., Michels E., Schoumans O., Adani F., Meers E. Production and performance of bio-based mineral fertilizers from agricultural waste using ammonia (stripping)-scrubbing technology // *Waste Management*. 2019. Vol. 89. P. 265–274.
 - 27 Hadlocon L. J., Zhao L. Production of ammonium sulfate fertilizer using acid spray wet scrubbers // *Agric. Eng. Int.: CIGR Journal*. 2015. Special issue. P. 41–51.
 - 28 Blaylock A. D., Kaufmann J., Dowbenko R. D. Nitrogen fertilizer technologies. Western Nutrient Management Conference, Salt Lake City, UT, 2005 [Electronic resource]. URL: https://www.researchgate.net/publication/283923673_Nitrogen_fertilizer_technologies (accessed 26.08.2023).
 - 29 Zarebska A., Romero Nieto D., Christensen K. V., Fjærbæk Sotøft L., Norddahl B. Ammonium fertilizers production from manure – A critical review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 45, No. 14. P. 1469–1521.
 - 30 Жумашев К. Получение производных продуктов из не товарного сульфата аммония коксохимии // *Труды университета*. 2016. № 2 (63). С. 23–25.
 - 31 Kosova D. A., Navalayeu T. I., Maksimov A. I., Babkina T. S., Uspenskaya I. A. Experimental investigation of the solid – liquid phase equilibria in the water – ammonium methanesulfonate and in the water – sodium methanesulfonate systems // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. Vol. 443. P. 23–31.
 - 32 Пат. US 3785796 A, 1974.
 - 33 Пат. RU 2377182 C2, 2009.
 - 34 Пат. RU 2628493 C2, 2017.
 - 35 Пат. RU 2154620 C1, 2000.
 - 36 Пат. RU 2233823 C1, 2004.
 - 37 Пат. RU 2198862 C1, 2003.
 - 38 Пат. RU 2139270 C1, 1999.
 - 39 Пат. RU 2186751 C1, 2002.
 - 40 Пат. RU 2225382 C1, 2004.
 - 41 Пат. RU 2216526 C1, 2003.
 - 42 Чудинова О. А., Пойлов В. З., Сидельникова Е. Г. Исследование процессов сушки гранул NPK-удобрений, полученных методом окатывания // *Материалы Региональной конференции “Молодежная наука в развитии регионов”*. 2011. С. 233–236.
 - 43 Чудинова О. А., Пойлов В. З., Сидельникова Э. Г. Исследование процессов, протекающих при гранулировании комплексных NPK-удобрений на основе сульфата аммония методом окатывания // *Вестн. Пермского гос. техн. ун-та. Хим. технология и биотехнология*. 2009. Т. 9. С. 78–82.
 - 44 Аммиачная селитра: Свойства, производство, применение / Под ред. Б. В. Левина, А. В. Туголукова. М.: ЗАО “Инфохим”, 2009. 512 с.
 - 45 Biskupski A., Kolaczowski A., Masal C., Schroeder J., Simonides J., Sorich B. Effect of additives on ammonium nitrate decomposition. I. Impact of chlorine, sulphate and nitrite ions // *Pr. Nauk Inst. Technol. Nieorg. Nawozow. Miner. Politech. Wroclaw*. 1981. No. 22. P. 15–30. (In Polish).
 - 46 Маматалиев А. А., Намазов Ш. С. Товарные свойства сульфат-нитрат аммония на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония // *International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences*. 2020. Vol. 2, No. 2. P. 10–16.
 - 47 Tang Sh. L., Lu Ch. X., Zhou X. L., Wang Y. L., Liu Z. L. Studies on the detonation safety of modified ammonium nitrate. II. Influence of inorganic chemical fertilizer // *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*. 2004. Vol. 21, No. 4. P. 400–404.
 - 48 Пат. US 6689181 B2, 2004.
 - 49 Пат. UZ IAP 03844, 2006.
 - 50 Ибатов Ф. А., Маматалиев А. А., Намазов Ш. С. Состав и прочность гранул NPS-удобрения на основе плава аммиачной селитры, фосмуки Центральных Кызылкумов и сульфата аммония // *International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences*. 2022. Vol. 3, No. 1. P. 74–81.
 - 51 Numonov B., Namazov Sh., Badalova O., Seytnazarov A., Sultonov B., Alimov U. Low-waste process of complex fertilizer based on sulphuric acid processing thermic calcinated phosphorite concentrate // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2020. Vol. 55, No. 4. P. 831–838.
 - 52 Xue B., Huang H., Mao M., Liu E. An investigation of the effect of ammonium sulfate addition on compound fertilizer granulation // *Particuology*. 2017. Vol. 31. P. 54–58.
 - 53 Аккенжеева А. Ш., Бусурманова А. Ч., Серикбаева А. К., Боранбаева А. Н., Атагази О. Новые возможности использования сульфата аммония для планирования производственных мощностей новых производств // *Интернаука: электрон. науч. журн*. 2022. № 43 (266). Ч. 2. С. 56–58.

- 54 Жумашев К. Новый подход к переработке хлорида аммония при производстве кальцинированной соды // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. 2019. № 3. С. 45–53.
- 55 Жумашев К., Нарембекова А., Катренов Б. Б. Термодинамический и термический анализ реакции взаимодействия карбоната кальция с сульфатом аммония // Труды университета. 2019. № 3 (76). С. 158–163.
- 56 Certificate No. EC-01-001759, 2018.
- 57 Жумашев К. Очистка сульфата аммония от органических примесей // Труды университета. 2016. № 3. С. 41–44.
- 58 Нарембекова А., Жумашев К., Катренов Б., Балбекова Б. Селективное извлечение цветных металлов из техногенного сырья аммонийсодержащими реагентами // Пром-сть Казахстана. 2019. № 1. С. 87–89.
- 59 Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B. B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction // Bulletin of the Karaganda Kazakhstan University. Chemistry Series. 2019. No. 3 (95). P. 83–87.
- 60 Инновац. пат. РК № 33055, 2018.
- 61 Евраз. пат. № 036883, 2021.