

Основные химические технологии

Технологии производства минеральных удобрений



Учебный фильм

Перейдите по ссылке:

<https://yandex.ru/video/search?from=tabbar&text=минеральные%20удобрения%20технология%20производства>

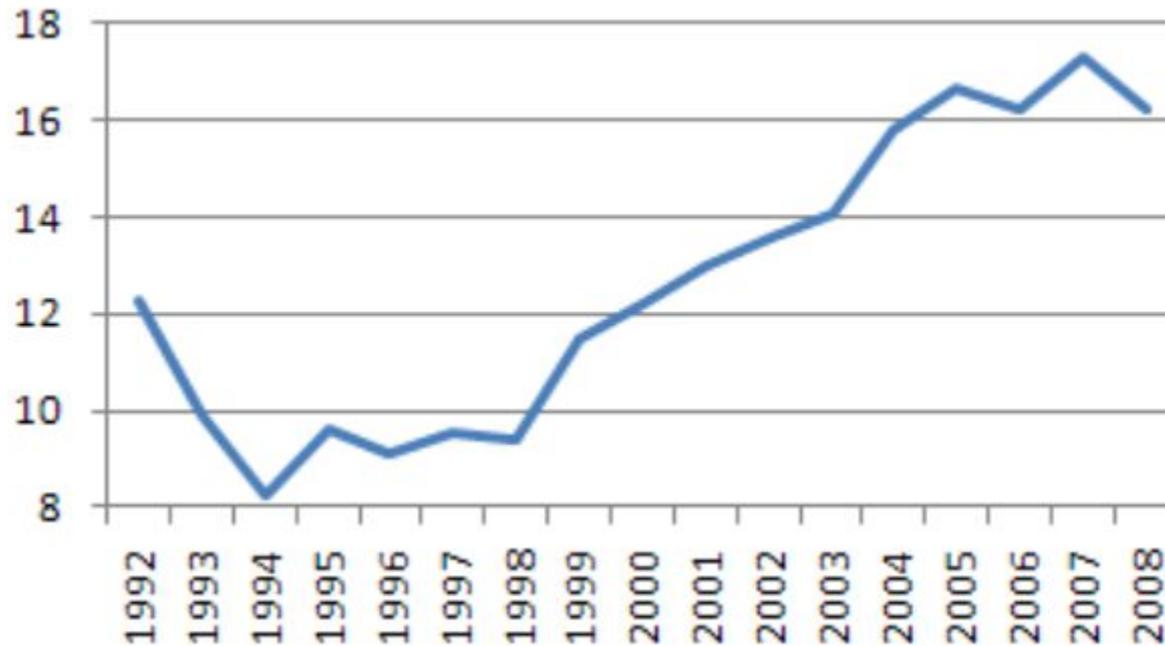


Минеральные удобрения

Что это?

- Минеральные удобрения – это неорганические соединения, содержащие необходимые для жизни растений элементы – азот, фосфор и калий, преимущественно в форме солей.

Производство минеральных удобрений в России (млн. т)



Классификации минеральных удобрений

- По агрохимическому назначению (прямые и косвенные)
- По составу (простые, комплексные и микроудобрения)
- По агрегатному состоянию (твердые и жидкие)
- По способу получения (гранулированные и кристаллические)
- По химическим свойствам (кислые, щелочные и нейтральные).

- По **ЧИСЛУ** компонентов
 - **Простые (односторонние)** содержат только одно питательное вещество
 - **Комплексными (многосторонними)** содержат два и более питательных вещества
 - **Сложные**
 - получают в результате химической реакции
 - **Смешанные**
 - получают механическим перемешиванием простых удобрений
- Удобрения, содержащие 30 % и более питательных веществ (считая на сумму $N+P_2O_5+K_2O$) называют **концентрированными**

Основные виды минеральных удобрений

- 1 Азотные удобрения
- 2 Фосфорные удобрения
 - 2.1 Фосфоритная мука
 - 2.2 Суперфосфат
 - 2.3 Прочие фосфорные удобрения
- 3 Калийные удобрения
 - 3.1 Хлорид калия (KCl)
 - 3.2 Сульфат калия (K₂SO₄)
 - 3.3 Калимагнезия (K₂SO₄*MgSO₄)
- 4 Комплексные удобрения
 - 4.1 Аммофос
 - 4.2 Калийная селитра
 - 4.3 Нитрофос
 - 4.4 Нитроаммофос
 - 4.5 Нитрофоска
 - 4.6 Нитроаммофоска

Азотные удобрения

Отличаются природой связывания азота:

1. Нитратные – селитры, соли азотной кислоты.
2. Амидные – чаще всего это карбамид (мочевина).
3. Аммонийные – азот находится в виде иона аммония.

Удобрения различаются по содержанию главного элемента – азота. Общим недостатком является гигроскопичность и слеживаемость.

Производство аммиачной селитры (нитрата аммония) NH_4NO_3

- https://yandex.ru/video/preview?text=производство%20аммиачной%20селитры%20технологическая%20схема&path=wizard&parent-reqid=1603092001690695-1725644435405037307200107-production-app-host-vla-web-yp-62&wiz_type=vital&filmId=13301618925956843080

Аммиачная селитра

- Главными преимуществами нитрата аммония являются:

высокое содержание азота – 35 %

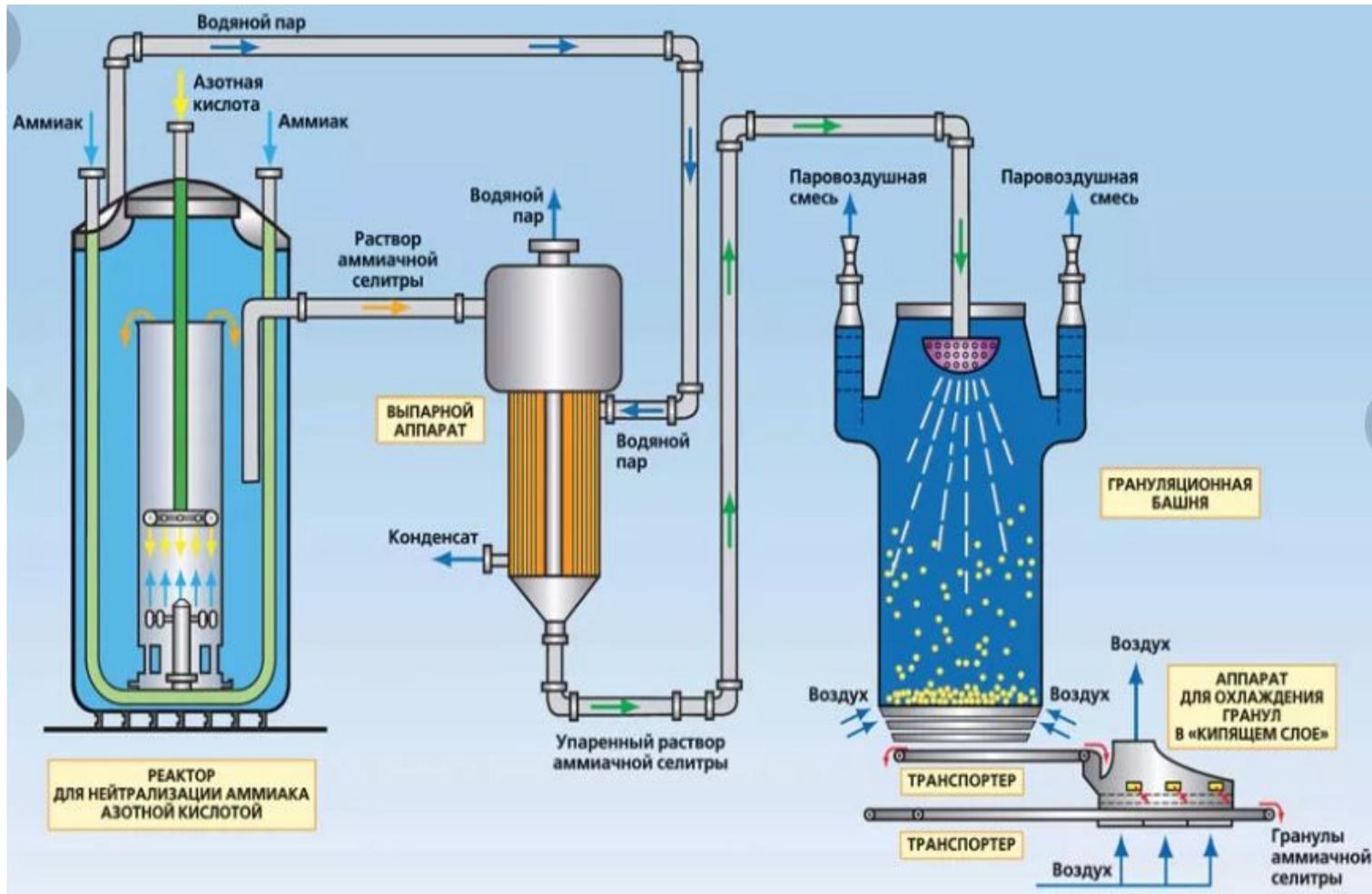
нахождение азота в аммонийной и нитратной формах.

- Получают селитру удобрение взаимодействием аммиака и азотной кислоты:

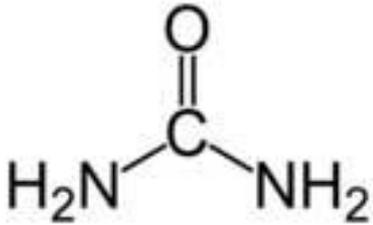


Самой медленной стадией процесса является диффузия аммиака в жидкость. Чтобы интенсифицировать реакцию, т.е. сократить время синтеза, используют барботаж. Реакция экзотермическая.

Технологическая схема производства аммиачной селитры



Производство карбамида



<https://yandex.ru/video/preview/?filmId=6930686030926772092&from=tabbar&parent-reqid=1603092703143059-1714146371339800445400107-production-app-host-vla-web-yp-187&text=производство+карбамида+технологическая+схема>

Карбамид - это бесцветные кристаллы легко растворимые в воде, спирте, жидком аммиаке, сернистом ангидриде. Температура плавления 132,7 °С, плотность $1,33 \cdot 10^3$ кг/м³.

Преимуществом карбамида является самое высокое содержание азота (почти 47 %) и негигроскопичность.

При нормальных условиях пожаро- и взрывобезопасен, не токсичен.

Упаковывают в клапанные бумажные и полимерные, навалом в железнодорожные вагоны типа «хоппер», минераловозы, а также в специализированные металлические контейнеры.

Для розничной торговли продукт упаковывают в полиэтиленовые пакеты, массой не более 3 кг. Хранят в закрытых сухих складских помещениях.

Контейнеры с карбамидом и транспортные пакеты допускается хранить на открытых площадках. Транспортируют в упакованном виде и насыпью всеми видами крытого транспорта, кроме воздушного.

Мочевина открыта Руэлем в 1773 г. и идентифицирована Праутом в 1818 г.

Синтез мочевины Велером в 1828 г. явился первым синтезом органического соединения из неорганического: Вёлер получил её нагревом цианата аммония, полученного *in situ* взаимодействием цианата калия с сульфатом аммония.

Все промышленные способы получения карбамида основаны на по реакции аммиака с диоксидом углерода при около 200°C и давлениях выше 200 атм., в большинстве случаев производства мочевины совмещают с аммиачными производствами.

Первые промышленные установки получения карбамида за рубежом появились в 1920-е годы на базе работ, проводившихся химиками Германии, США и Франции в начале 20 века.

Карбамид

В промышленности мочеви́на синтезируется по реакции Базарова из аммиака и углекислого газа:



Реакция идет в две стадии, причем 1 стадия экзотермическая, а вторая эндотермическая, но по суммарной реакции процесс идет с выделением тепла.

Необходимыми условиями для протекания синтеза карбамида является высокое давление и избыток аммиака, который нужен для связывания образующейся в процессе реакции воды.

Принципиальная схема производства карбамида



Аммиак и диоксид углерода превращаются в карбамид через карбамат аммония $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ при давлении около 140 бар и 180-185 °С. Конверсия аммиака достигает 41 %, углекислого газа – 60 %.

Непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода поступают в стриппер, при этом CO_2 выступает в роли стиппер-агента.

После конденсации CO_2 и NH_3 поступают на рецикл и возвращаются в процесс синтеза.

Теплота конденсации используется для выработки пара, поступающего в компрессор CO_2 .

Производство фосфорных удобрений

- Фосфорные удобрения – минеральные удобрения, соли кальция и аммония фосфорной кислоты. К ним относятся суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, диаммофос, ортофосфат, метафосфат калия, преципитат, томасшлак, фосфоритная мука, костяная мука и др.

Из истории

- До середины XIX века в сельском хозяйстве в качестве фосфорсодержащих удобрений применялись костная мука, экскременты животных и человека. Растворимость костной недостаточна для эффективного поступления фосфора в растения.
- В 1840 году немецкий ученый Юстус фон Либих продемонстрировал, что эффективность костной муки как удобрения значительно увеличивалась после обработки серной кислотой. В 1842 году в Англии этот процесс запатентован, а продукт получил название «суперфосфат».
- В 1843 году начала работу первая фабрика по переработке костной муки в Англии. В США коммерческое производство суперфосфата началось в 1852 году.
- Пик потребления простого суперфосфата достигнут в 1940-х годах, после чего его начали сильно теснить на рынке двойной суперфосфат и аммонийфосфаты.
- В осажденном Ленинграде смесью суперфосфата с водой обрабатывали деревянные конструкции чердаков жилых домов и объектов от зажигательных бомб.

Простой суперфосфат, смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4

Серый порошок, почти не слеживается, среднерассеиваемый; в удобрении 23—29,5 % усваиваемого растениями P_2O_5 .

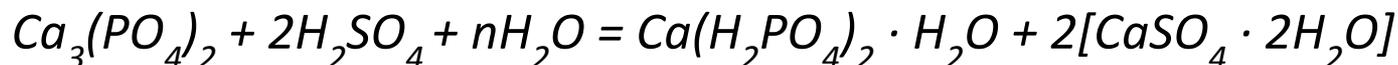
Гранулированный суперфосфат получают из простого (порошковидного), увлажняя его и окатывая в гранулы (диаметр 2—4 мм) во вращающихся барабанах.

Двойной суперфосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Содержит 45—48 % усвояемой растениями P_2O_5 , очень мало гипса, выпускается преимущественно гранулированным.
- В состав аммонизированного суперфосфата, кроме 14—19,5 % P_2O_5 входит не менее 1,6 % аммиака; марганезированного суперфосфата — 1,5-2,5 % марганца; борного суперфосфата – 0,1-0,3 % бора; молибденового суперфосфата – 0,1 % молибдена.
- Фосфорные удобрения производят из горных пород – апатитов. Это сложные вещества, в состав которых входят много химических элементов. Для производства наиболее ценны кальцийфтор (или хлор) апатиты.
- Основным методом переработки апатитов является их разложение серной кислотой, на выходе образуется ортофосфорная кислота и простой суперфосфат, из которых получают остальные минеральные удобрения.

Производство простого суперфосфата:

Сырьем для производства суперфосфата служат **природные фосфаты** – фосфориты и апатиты и башенная серная кислота. Между ними протекает реакция:



Процесс разложения протекает в стадии.

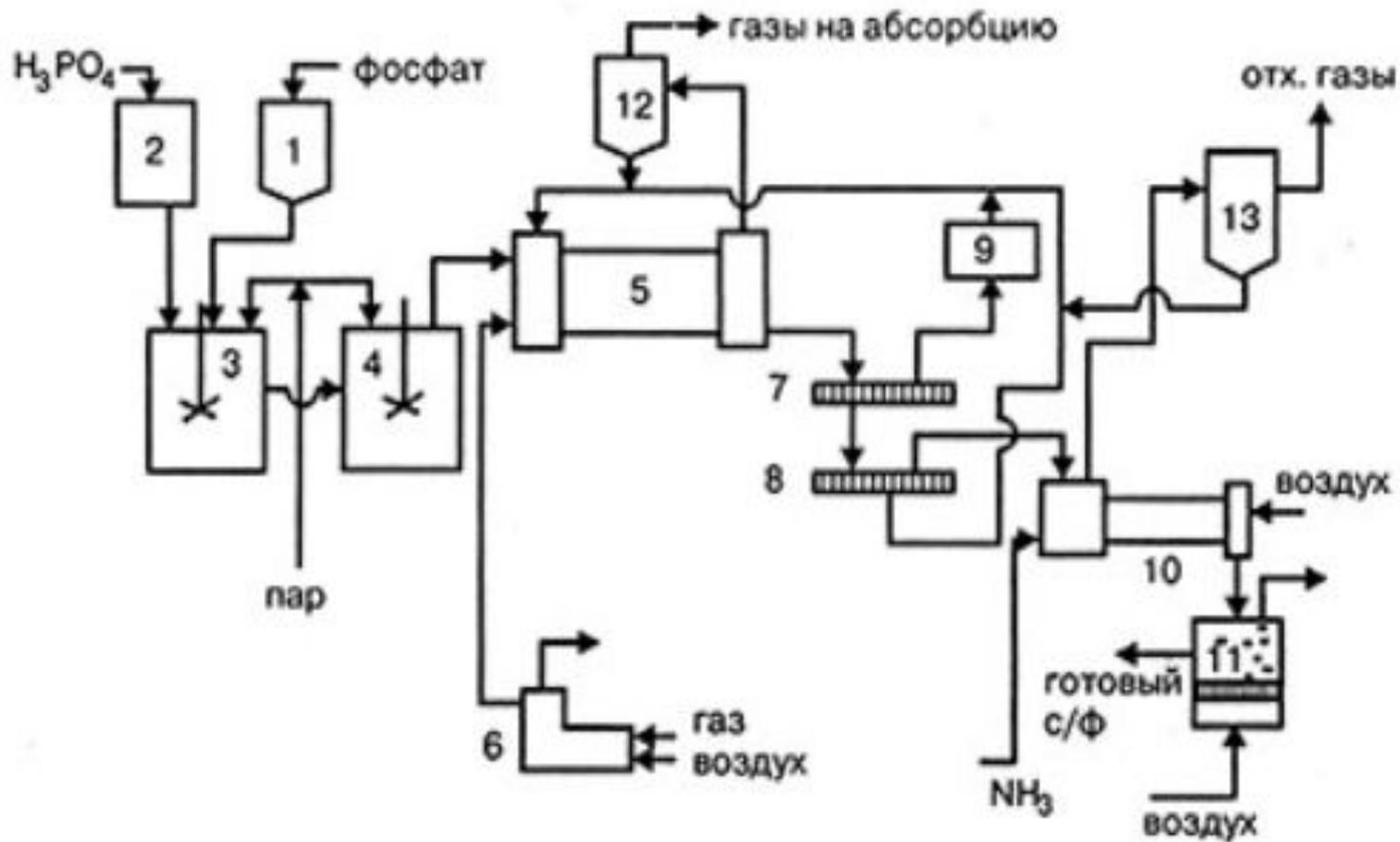
Первая стадия. Реакция обменного разложения, идущая на поверхности твердых частиц фосфата при избытке серной кислоты, в результате образуется свободная фосфорная кислота. Реакция начинается сразу после смешивания фосфата с серной кислотой и заканчивается через 20–40 мин.

Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в виде раствора, при перенасыщении которого происходит кристаллизация.

Вторая стадия протекает очень медленно (от 6 до 25 суток).

Созревание начинается в реакционной суперфосфатной камере. Затем процесс созревания продолжается на складе, где суперфосфат вылеживается и перемешивается. При этом завершается взаимодействие $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с серной кислотой.

Принципиальная схема производства простого суперфосфата



Производство двойного суперфосфата

- Для получения более концентрированного фосфорного удобрения разложение природных фосфатов производят по уравнению реакции



- Концентрированное удобрение, содержащее 40–50% P_2O_5 , т.е. в 2–3 раза больше, чем простой суперфосфат, и относится к более ценным безбалластным удобрениям.
- Технологические процессы производства двойного суперфосфата и простого суперфосфата аналогичны. Так же как и простой суперфосфат, двойной суперфосфат подвергают гранулированию и аммонизации.

Охрана окружающей среды

- При разложении фосфатов серной кислотой выделяется большое количество фтороводорода и тетрафторида кремния, при взаимодействии которых образуется кремнефтористоводородная кислота. Выделившиеся газы направляются на водную абсорбцию или на производство кремнефторида натрия.