

*ПРОИЗВОДСТВО  
МИНЕРАЛЬНЫХ  
УДОБРЕНИЙ*

# Классификация минеральных удобрений

## - по агрохимическому назначению:

1. прямые – содержат питательные элементы;
2. косвенные – для улучшения свойств почвы

## - по составу:

3. простые (односторонние) – *азотные, фосфорные, калийные;*

4. комплексные:

- смешанные;
- сложные;

3. микроудобрения:

**– по агрегатному состоянию:**

1. твердые;
2. жидкие ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , суспензии, водные растворы).

**– по способу получения:**

1. гранулированные;
2. кристаллические.

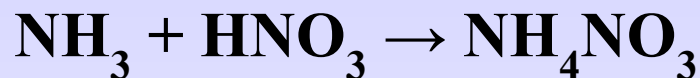
**– по химическим свойствам:**

1. физиологически кислые;
2. физиологически щелочные;
3. нейтральные.

# Азотные удобрения

- ✓ нитратные –  $\text{KNO}_3$ ;
- ✓ амидные –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;
- ✓ аммонийные –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 35% N.

**Недостаток: гигроскопичность, слёживаемость.**



$$\Delta H = -144,9 \text{ кДж/моль}$$

# Азотные удобрения



# Азотные удобрения



# Производство $\text{NH}_4\text{NO}_3$

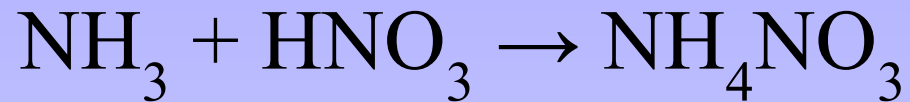
Достоинства:

1. высокое содержание азота – 35%;
2. растворимость в воде

Недостаток:

1. гигроскопичность, слеживаемость, поэтому – гранулирование (↓ площади поверхности), сплавление с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

# Производство $\text{NH}_4\text{NO}_3$

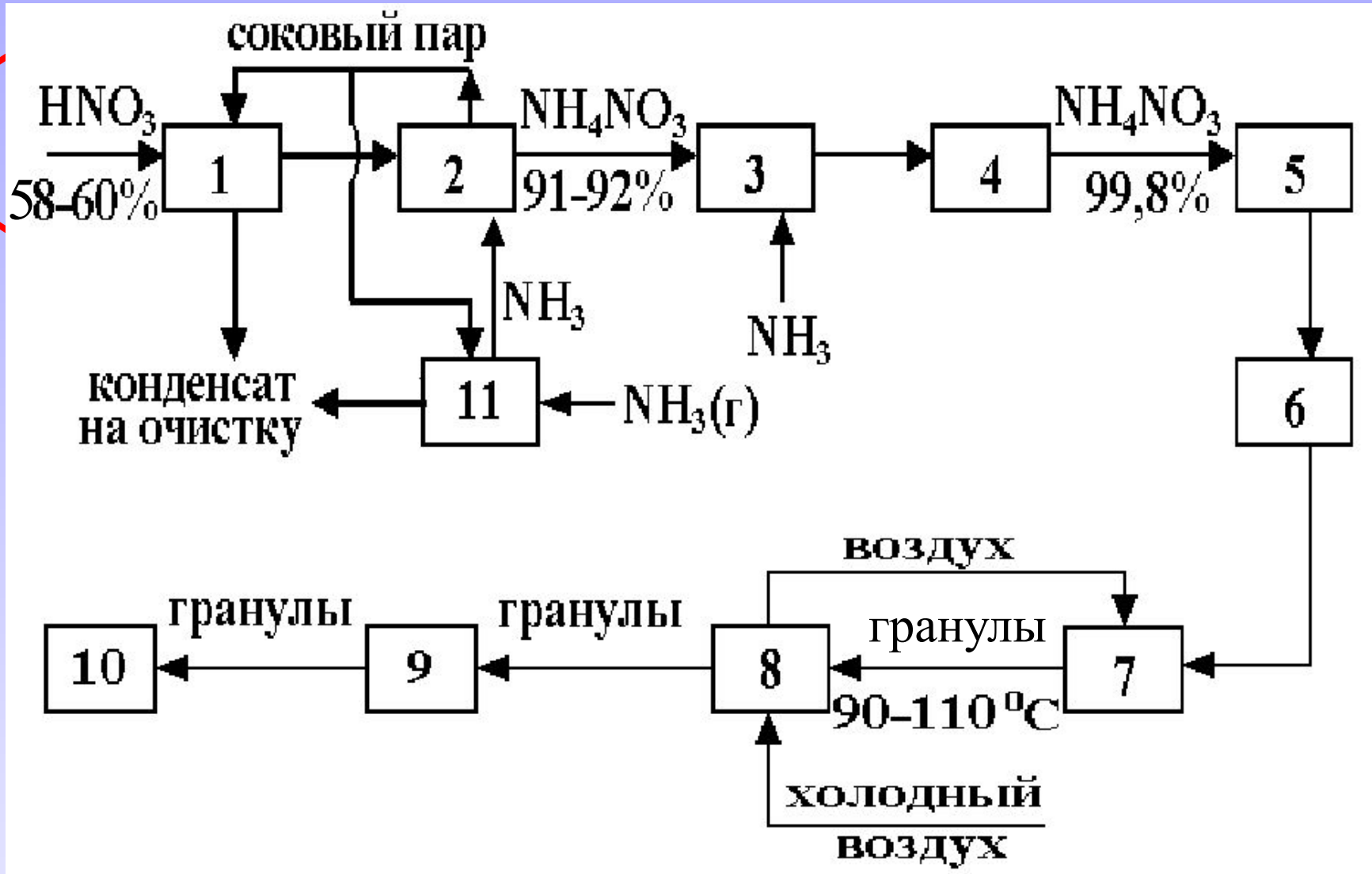


$$\Delta H = -144,9 \text{ кДж/моль}$$

Лимитирующая стадия – диффузия аммиака в жидкость, поэтому используют интенсивное смешение - **барботаж**

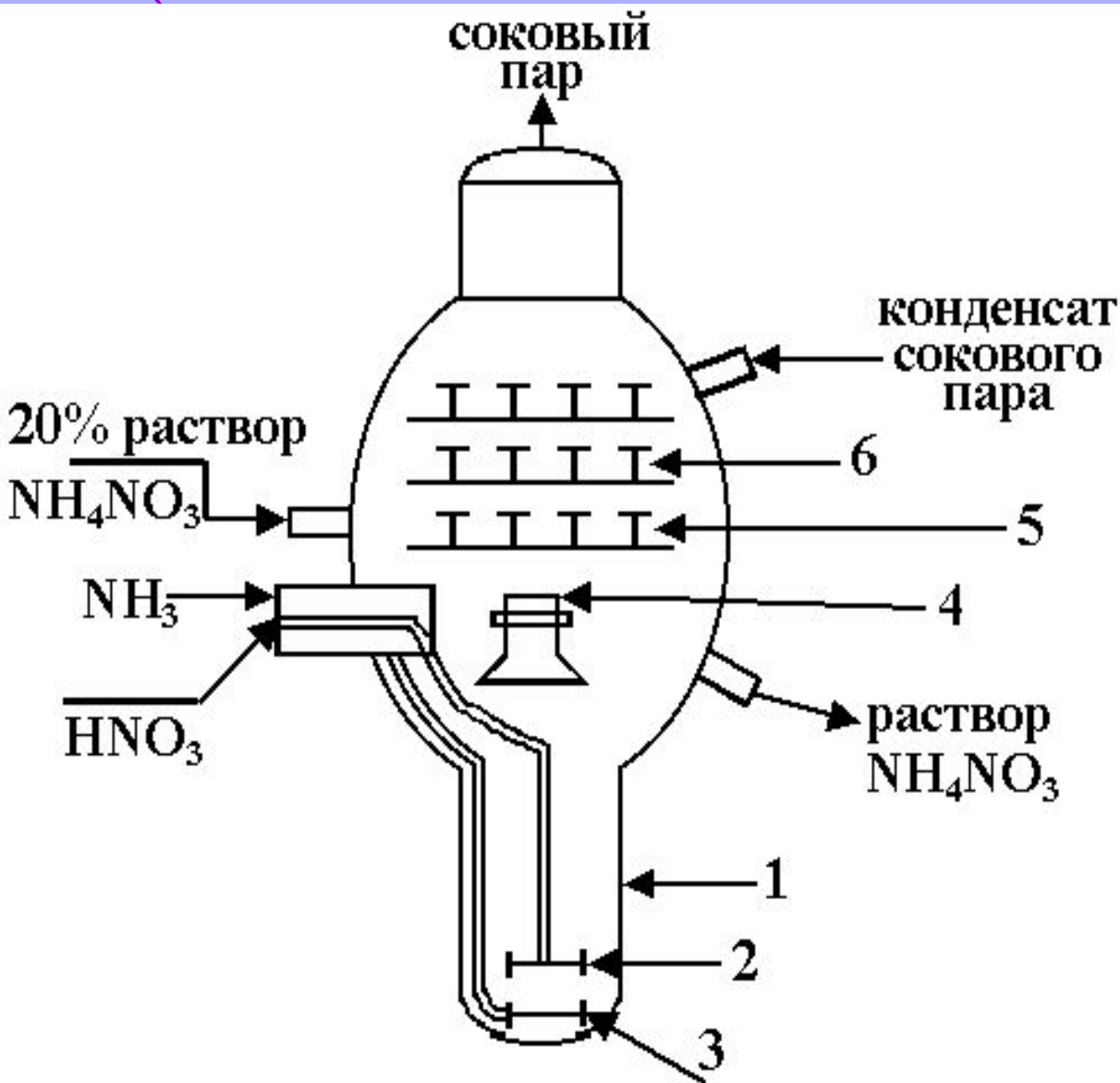


# Схема агрегата АС-72 (1360 т/сут)



# Аппарат ИТН

(использование теплоты нейтрализации)



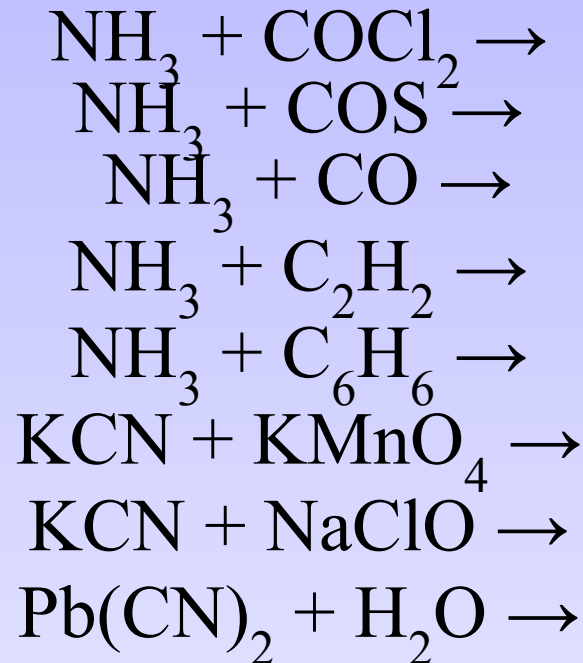
- 1 – реакционный стакан;
- 2 – барботёр  $\text{HNO}_3$  (60%);
- 3 – барботёр  $\text{NH}_3$  (газ);
- 4 – диффузор;
- 5 – колпачковые тарелки;
- 6 – промыватель

- 1 – подогреватель  $\text{HNO}_3$  до  $70 - 80^0 \text{C}$  соковым паром из 2;
- 2 – два аппарата ИТН, расположенных параллельно;
- 3 – нейтрализатор (для нейтрализации избытка (2–5 г/л)  $\text{HNO}_3$ );
- 4 – выпарной аппарат для получения плава  $99,7 - 99,8 \%$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $t = 175^0 \text{C}$ ;
- 5 – фильтр,  $175^0 \text{C}$ ;
- 6 – напорный бак;
- 7 – грануляционная башня,  $90 - 110^0 \text{C}$ ,  $h = 50 - 55 \text{ м}$ ;
- 8 – охлаждение (аппарат кипящего слоя);
- 9 – обработка ПАВ;
- 10 – упаковка;
- 11 – подогреватель  $\text{NH}_3$  до  $120 - 130^0 \text{C}$

Производство карбамида  
(мочевины) -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

# Мочевина

Мочевина открыта в 1773 г в моче И.Руэлем,  
идентифицирована У.Праутом в 1818 г,  
синтезирована Ф.Вёлером (1828) из  $\text{NH}_4\text{CNO}$ .  
Препаративных методов синтеза **более 50**:



# Использование мочевины

(106 млн.т/год – 1984; 15,9 - 1995 г. все азотные)

- удобрение;
- кормовые добавки;
- синтез гербицидов;
- органический синтез (меланин, циануровая кислота, карбамидные смолы);
- неорганический синтез ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ );
- фармацевтическая химия (веронал, люминал, бромурал);
- нефтяная промышленность (для депарафинации масел);

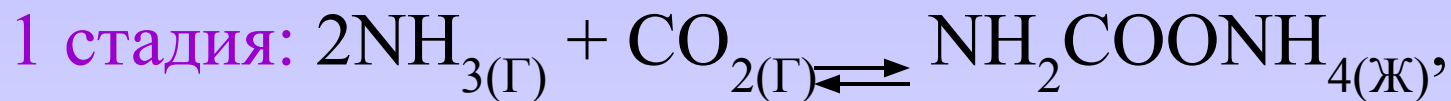
## Достоинства карбамида:

1. высокое содержание азота - 46,6%,
2. негигроскопичность,
3. небольшие потери за счёт вымывания из почвы

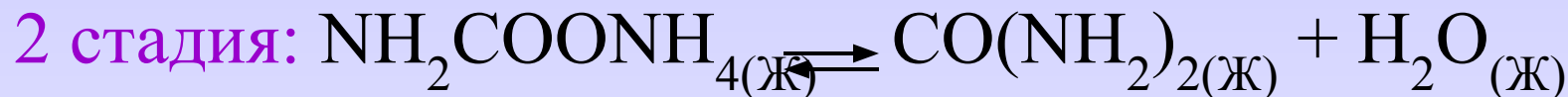
Получение по реакции Базарова, суммарная реакция:



$$\Delta H = -110,1 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -125,6 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = 15,5 \text{ кДж/моль}$$

карбамат

## Условия :

**1 стадия:**  $P > 15-20$  МПа (реакция идёт с уменьшением объёма),  $t = 150-190^\circ \text{C}$  (для повышения скорости, отрицательный эффект смещения равновесия компенсируется повышением давления)

**2 стадия:**  $t > 98^\circ \text{C}$  – эвтектическая точка

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{COONH}_4$ , иначе - кристаллизация

Максимальное превращение при  $t = 220^\circ \text{C}$  и избытке

$\text{NH}_3$  (аммиак – для связывания продукта реакции –  $\text{H}_2\text{O}$ ).



## Условия :

Итак:

$t = 180-230^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 12-25$  МПа, но превращение не полное, смесь содержит карбамид, карбамат,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , поэтому:

□ открытая схема;

□ рецикл

## Открытая схема:

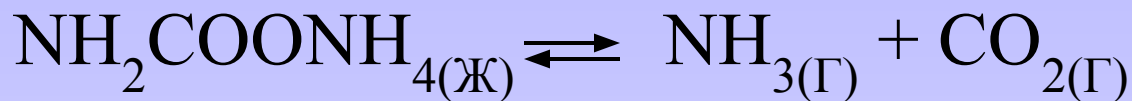
отделение карбамида, а не прореагировавшие  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  – на синтез  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Для этого давление понижают до 1 атм., температура 140 – 150 °С,  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$  разлагается на  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

## Закрытая схема (рецикл):

используют только рецикл жидкой фазы, газовой - технологически сложно.

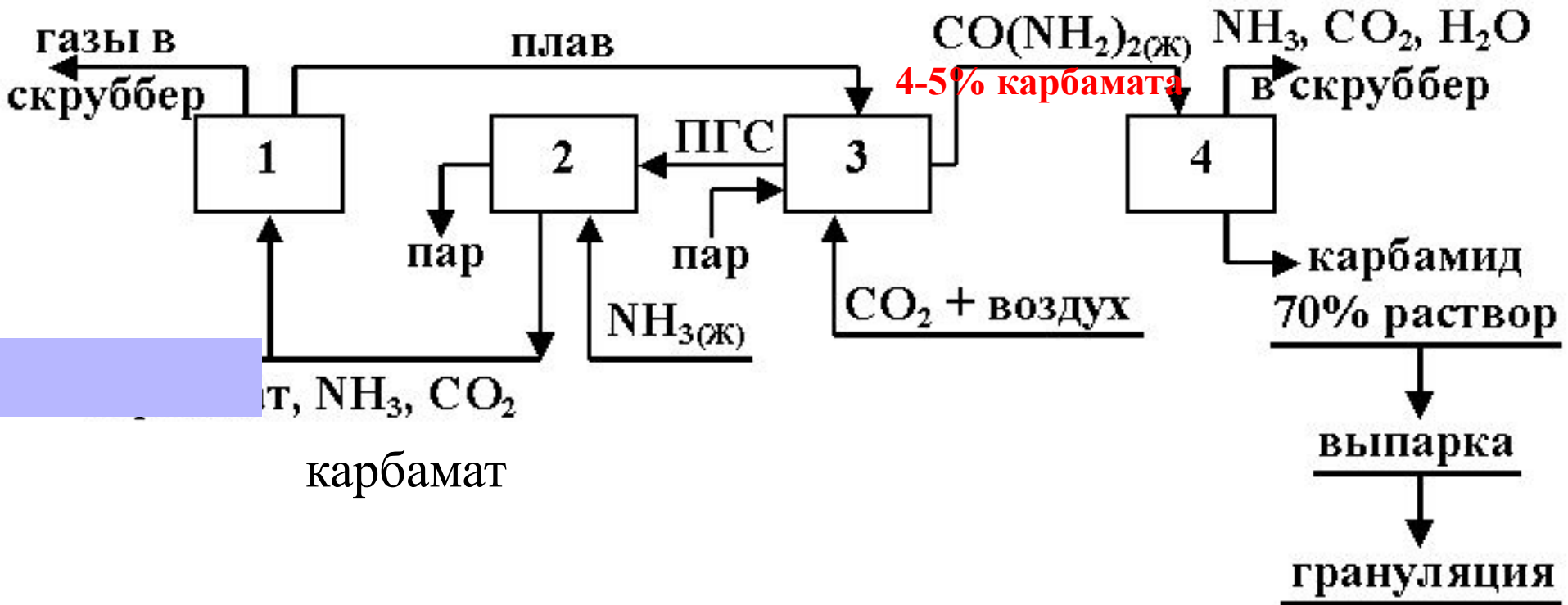
## Рецикл жидкой фазы - **стриппинг** - процесс

(отдувка) - разложение карбамата при высоком давлении вследствие продувки сжатым  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$



При повышении парциального давления  $\text{NH}_3$  ( $\text{CO}_2$ ), понижается парциальное давление  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_3$ ) и равновесие реакции смещается вправо.

# Схема производства карбамида со стриппинг - процессом



1 – колонна синтеза карбамида (2-я стадия),  $1/0 - 190^{\circ}\text{C}$ ,

13 – 15 МПа,  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2,8 - 2,9$ ;

2 – конденсатор высокого давления (1-я стадия);

3 – отдувочная колонна, сверху по трубкам идёт

плав, снизу -  $\text{CO}_2 + \text{воздух}$  (0,5-0,8 об.%), 4 –

ректификационная колонна (насадочная), 0,3 – 0,6

МПа;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{ж})$  стекает вниз, паро–газовая

смесь поднимается вверх.

**ПГС** – паро–газовая смесь ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , воздух)

# Очистка сточных вод

Биологическая очистка после разбавления  
сточных вод до концентрации

карбамид < 700 мг/л

аммиак < 65-70 мг/л

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ  
УДОБРЕНИЙ

# Сырьё для производства – природные фосфаты ()

Название **апатиты** происходит от греч. «апатао» – обманываю, поскольку апатит принимали за аквамарин, аметист и др. (Вернер)

$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3 \text{X}$ , где X – фтор, хлор.

Кальций может замещаться стронцием, марганцем, редкоземельными металлами.



**Цвет апатитов:** бледно–зелёный, голубой,  
желто–зелёный, розовый

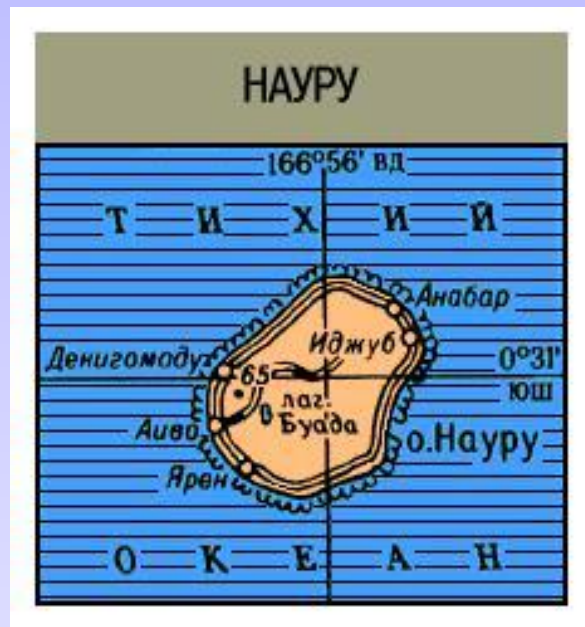


Месторождения: **Хибинское** (1925 г.) на Кольском полуострове – крупнейшее в мире (несколько километров, глубина 100–200 метров): Кукисвумчорр, Юкспор, Апатитовый цирк, Расвумчорр, Коашва, **Каратау** – Казахстан (1936 г.), Ковдорское, также в Бразилии, ЮАР, Финляндии, республика **Науру**.

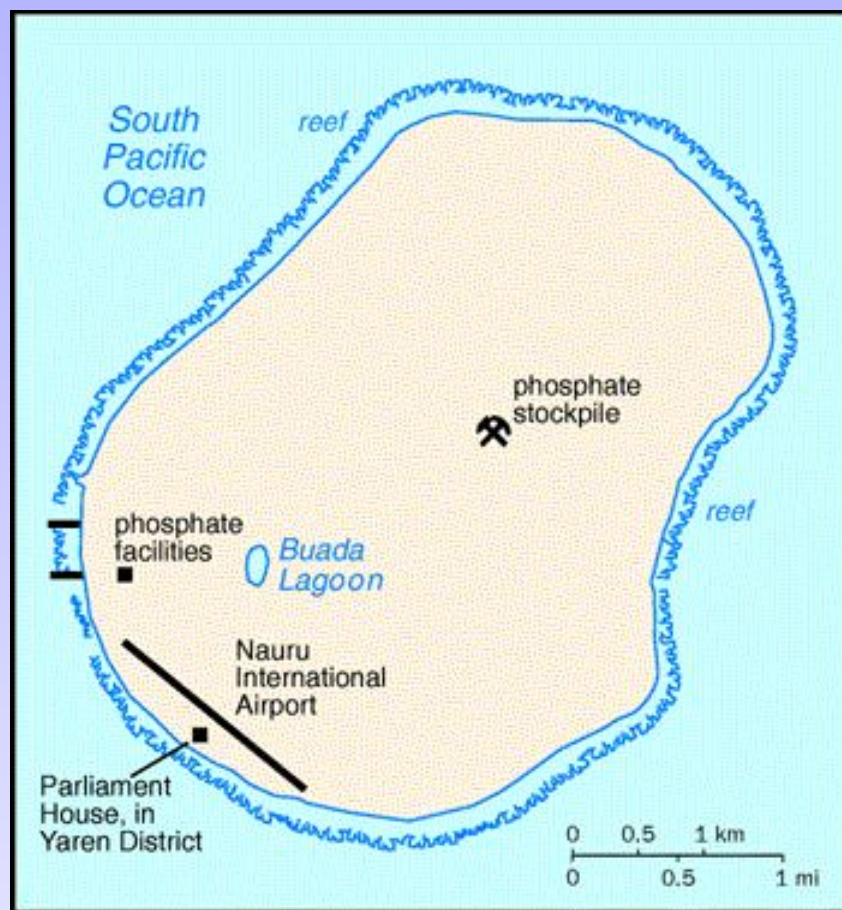


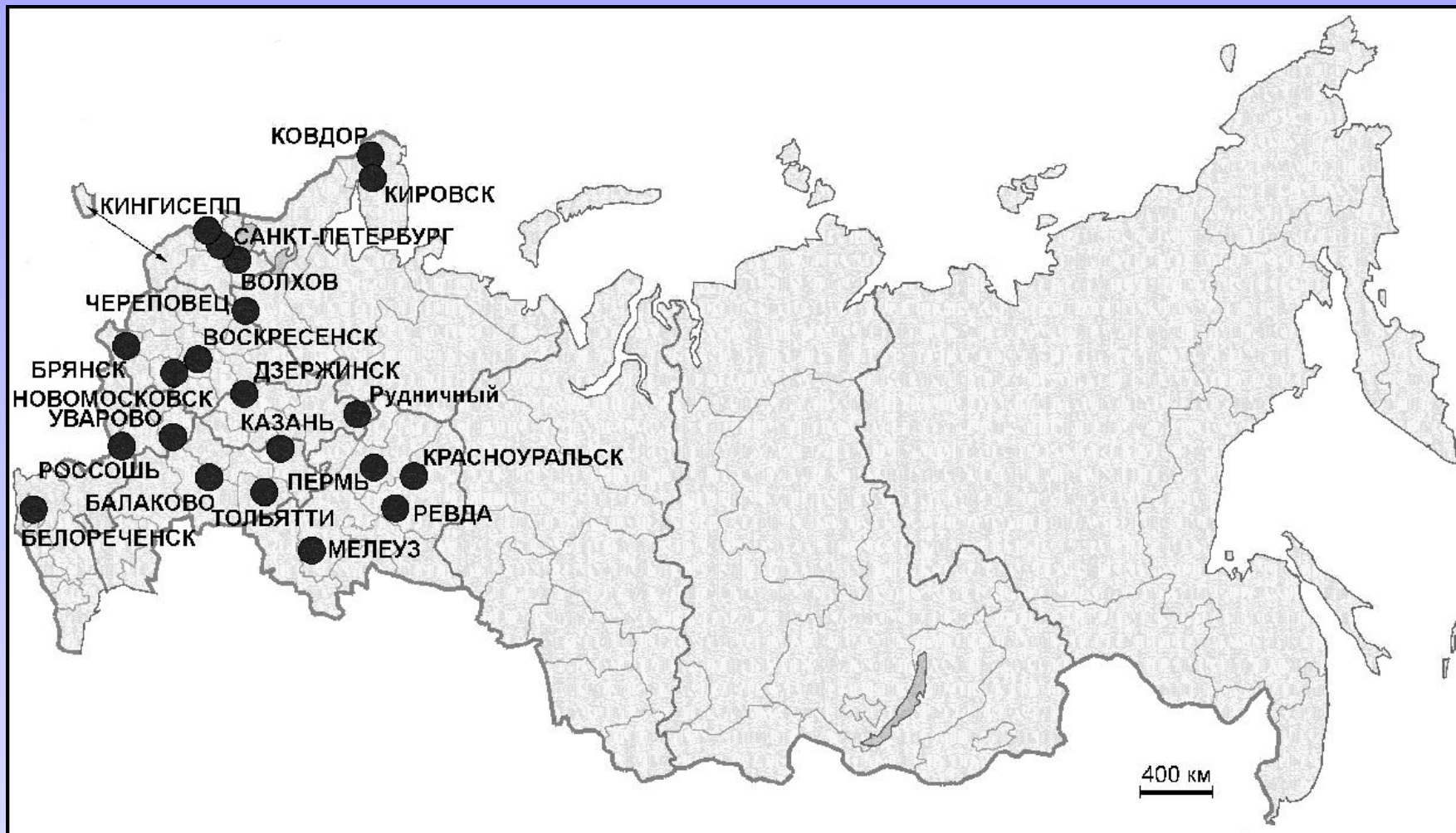
# Науру

территория 21 кв. км, население -  
10,7 тыс. чел. (1998 г.)

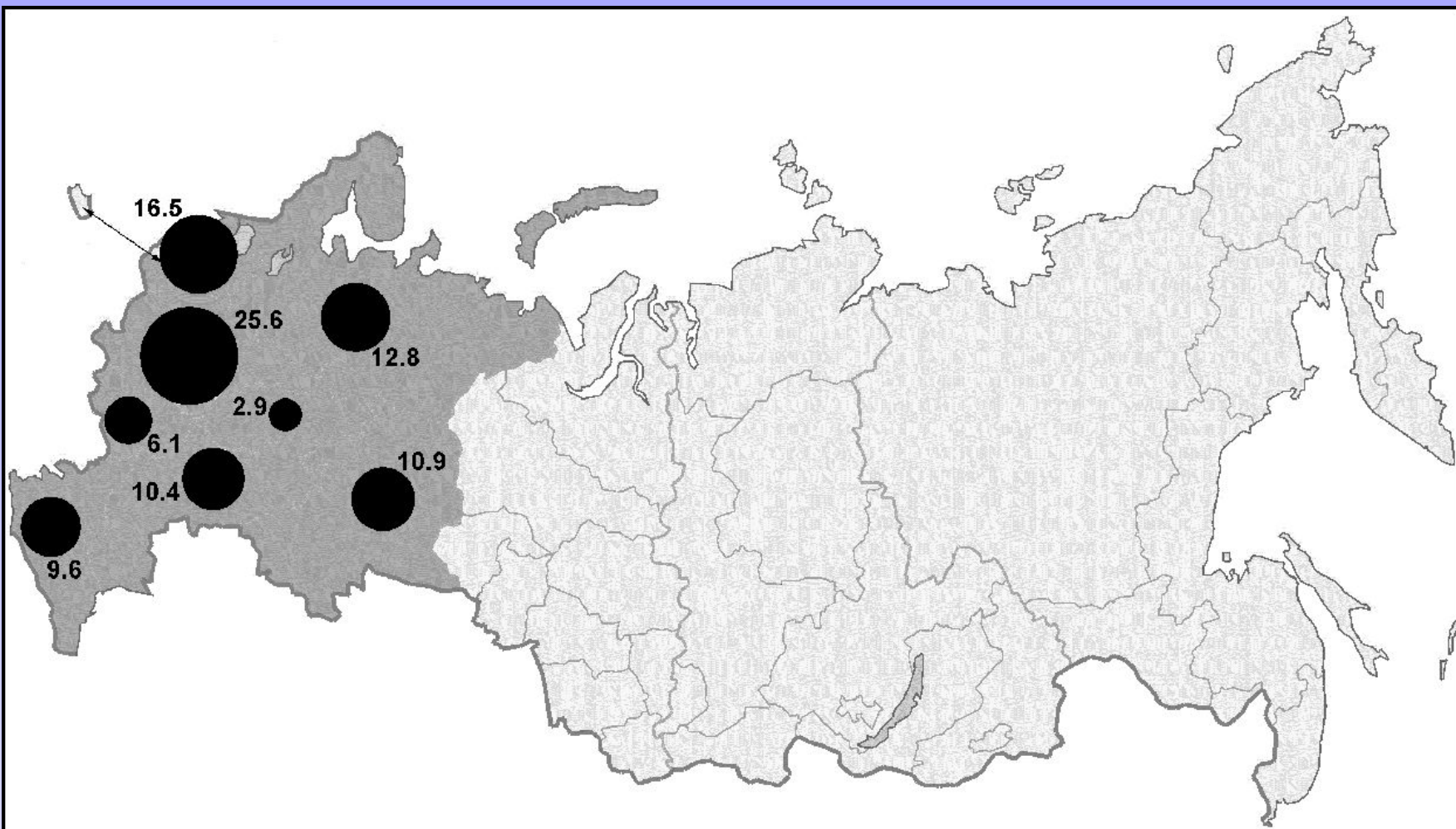


# Добыча фосфоритов (апатитов) в Науру





**ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ**



ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ(РАЙОНЫ)

# Методы переработки апатитов (1990 г. – 3,85 млн.т; 1995 г.– 2,17 млн.т)

- механические (фосфоритная мука);
- термические;
- химические

Термические: температура 1200 –1800 °С – термофосфаты, плавленые, термощелочные фосфаты.

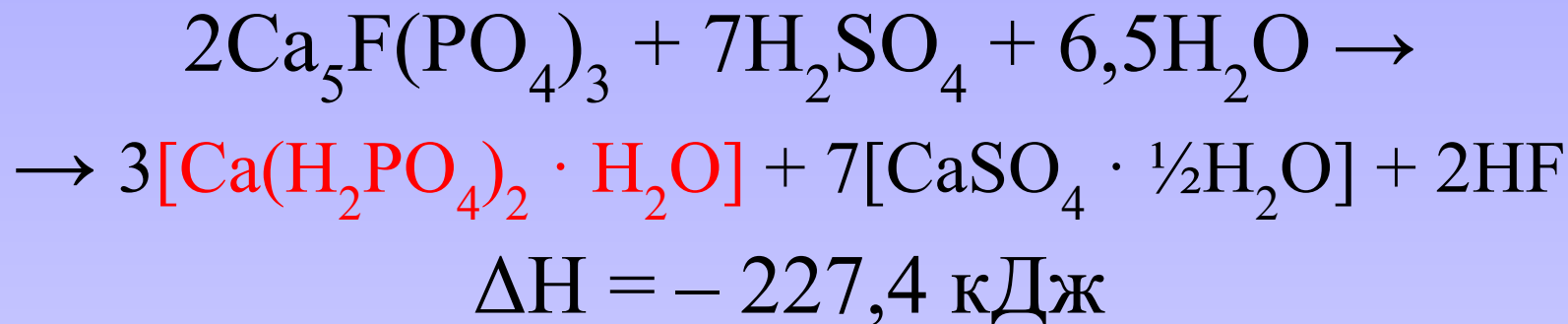
# Методы переработки апатитов

Химические: при обработке минеральными кислотами получают простой суперфосфат и ортофосфорную кислоту, из которых получают двойной суперфосфат (преципитат).

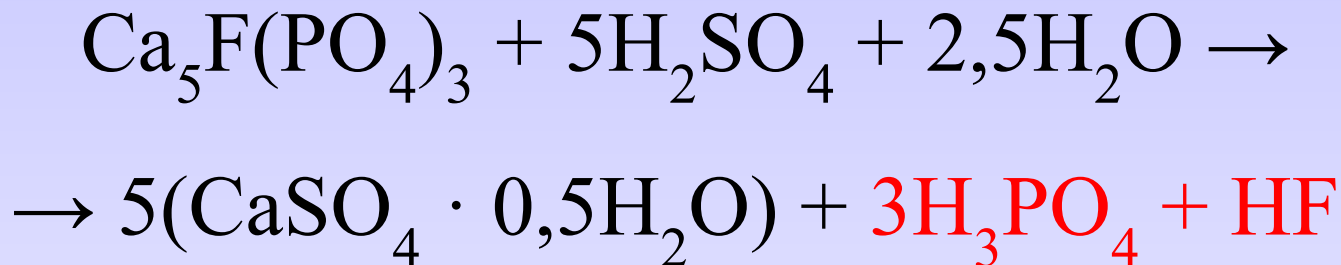


# Производство простого суперфосфата

Суммарная реакция:

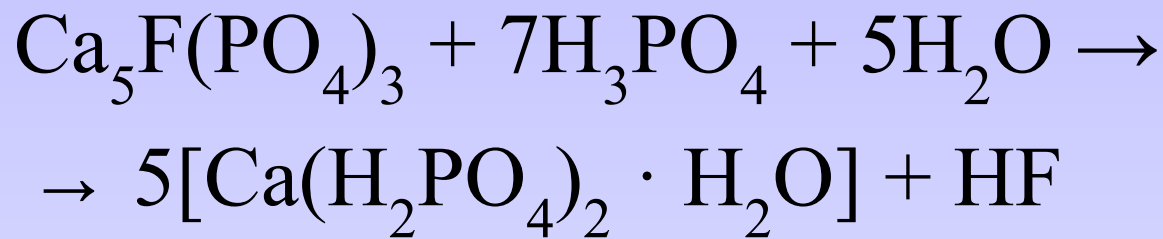


I стадия (20 – 40 мин.): реагирует 70% апатита



# Производство простого суперфосфата

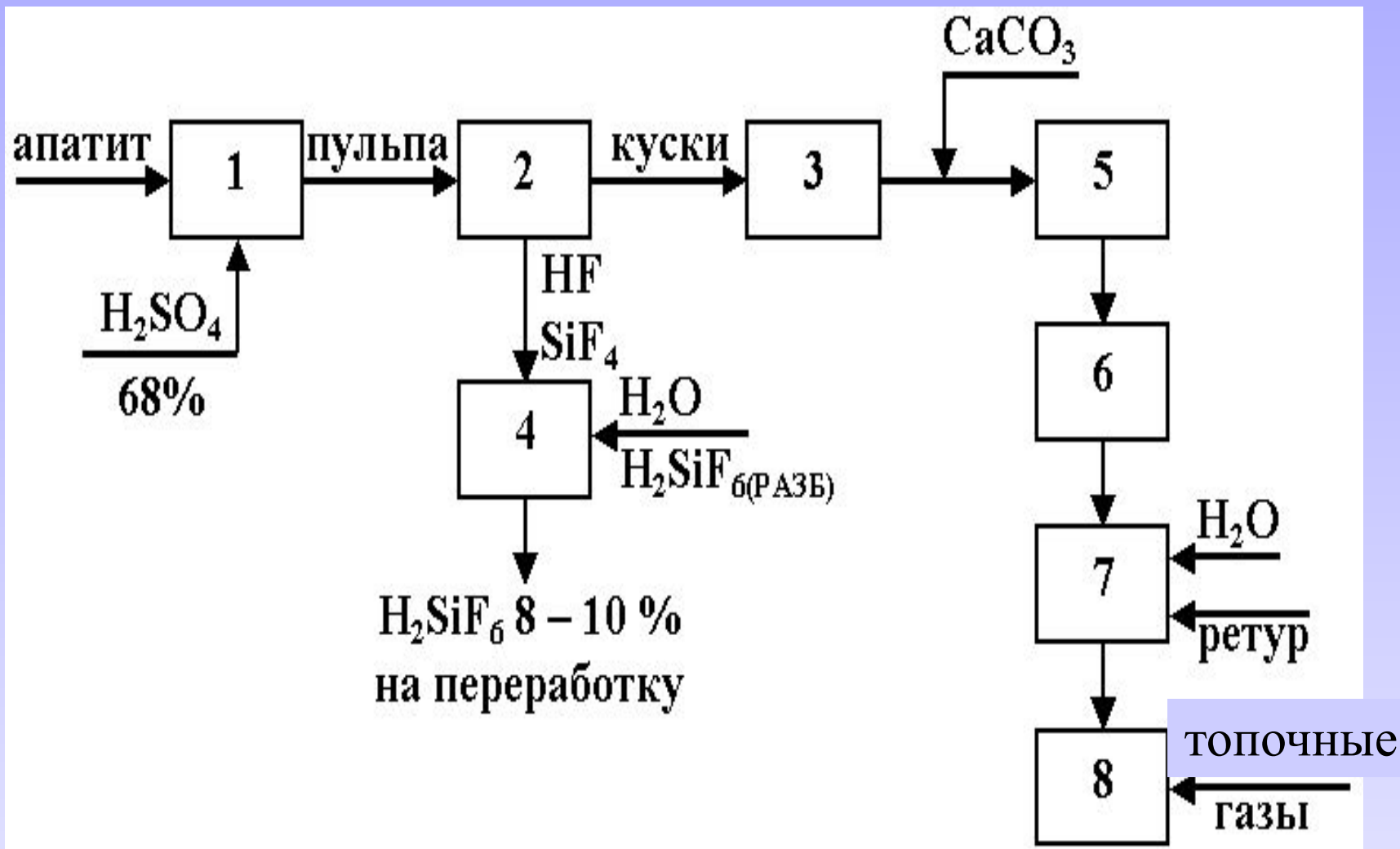
II стадия (медленно, 5 – 20 суток на складе): после расходования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  апатит (30%) реагирует с  $\text{H}_3\text{PO}_4$



*монокальций фосфат*

**Условия:** избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,07 ÷ 1,14),  
концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  68,5 – 69,5 % –  
оптимальная для кристаллизации  $\text{CaSO}_4$ ,  
температура 115 – 120 °С, суперфосфат  
нейтрализуют по окончании реакции ( $\text{CaCO}_3$ ,  
фосфоритная мука) и гранулируют.

# Схема производства суперфосфата



- 1 – смеситель ( $t = 110 - 115$  °С);
- 2 – суперфосфатная камера;
- 3 – склад (дозревание) 5–20 сут. кучи ( $h = 6 - 10$  м);
- 4 – абсорбер;
- 5 – грохот (отсев крупных частиц);
- 6 – валковая дробилка (измельчение);
- 7 – барабанный гранулятор;
- 8 – барабанная сушилка.

# Простой суперфосфат

## Недостатки:

- низкое содержание фосфора - 19 – 21%



- высокая доля балласта -  $CaSO_4$

## Достоинство:

- дешевизна

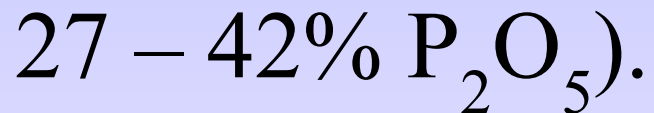
# Двойной суперфосфат

## Достоинства:

- высокое содержание фосфора - 42 – 50 %

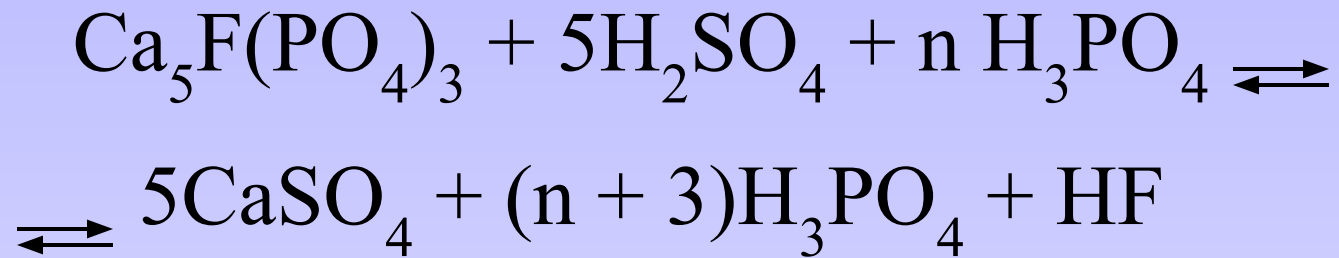


- высокая доля водорастворимого фосфора -



# Методы получения $\text{H}_3\text{PO}_4$

- **экстракционный** - обработка природных апатитов смесью серной и фосфорной кислот:

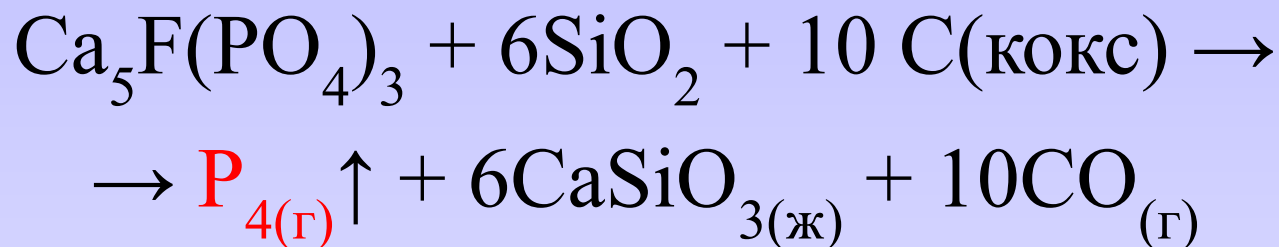




# Методы получения $\text{H}_3\text{PO}_4$

- **термический** – получение белого фосфора и его дальнейшее окисление:

## 1. электротермическое восстановление апатитов

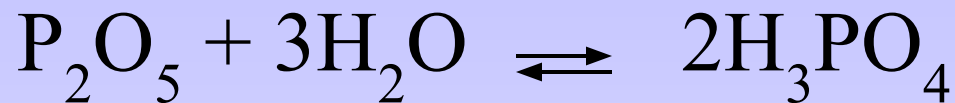
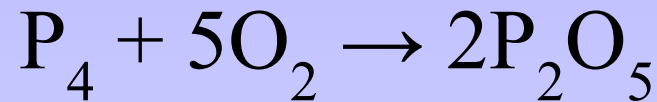


Температура процесса  $1400 - 1600^{\circ}\text{C}$ , в  
электропечи.

# Методы получения $\text{H}_3\text{PO}_4$

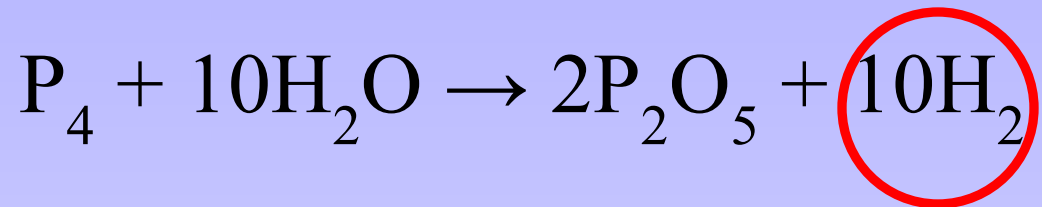
2. конденсация паров фосфора – ( $t \geq 50^\circ \text{C}$ ), под водой

3. окисление фосфора



# Методы получения $\text{H}_3\text{PO}_4$

- гидролиз фосфора – перспективный метод



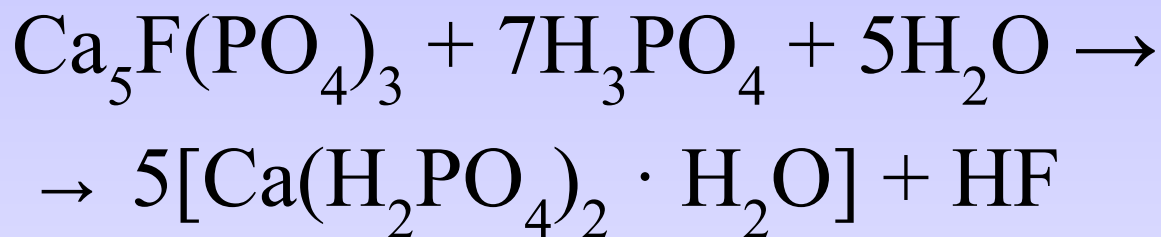
$t = 600 - 900^\circ \text{C}$ , катализатор - Pt, Ti, Zr, Cu.

# Применение $\text{H}_3\text{PO}_4$

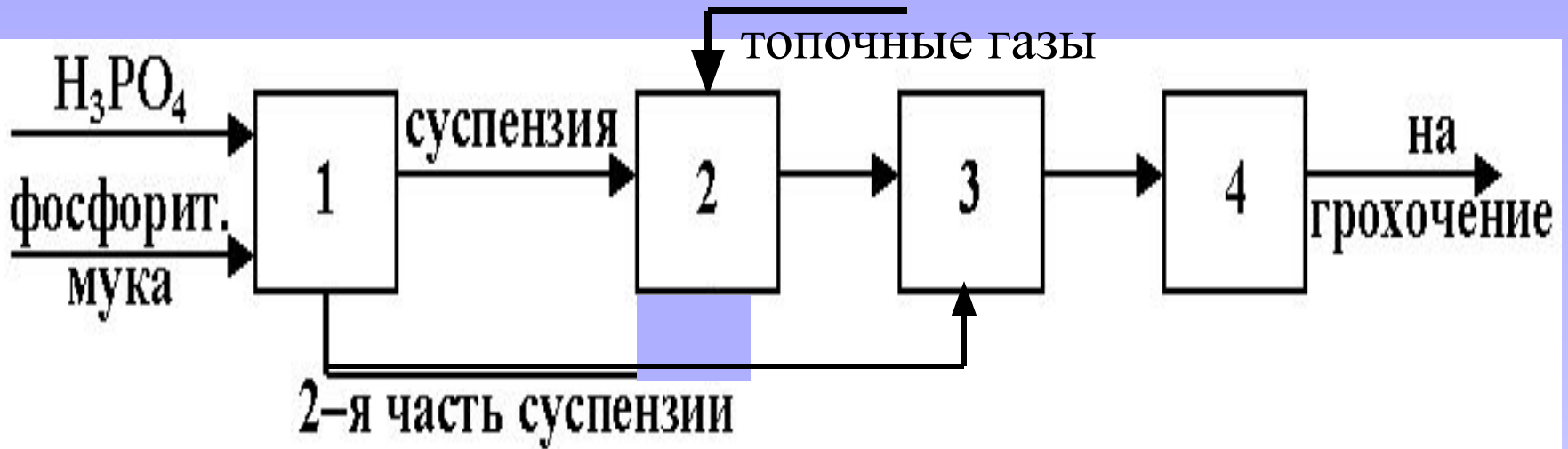
- ✓ производство удобрений;
- ✓ неорганических солей (фосфаты);
- ✓ органический синтез;
- ✓ получение активированного угля;
- ✓ антикоррозионные покрытия;
- ✓ в производстве безалкогольных напитков;
- ✓ фармацевтических препаратов;
- ✓ кормовых концентратов;
- ✓ полифосфатов (для СМС).

# Методы получения двойного суперфосфата

- камерный (малоэффективный);
- поточный (непрерывный).

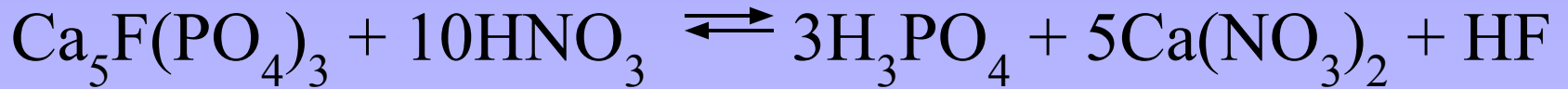


# Поточный метод



- 1 – реактор ( $t = 70 - 90$  °С, 1 час, 55 – 60 % разложение);
- 2 – распылительная сушилка;
- 3 – шнековый смеситель-гранулятор;
- 4 – барабанная сушилка (до влажности 3 – 4 %), степень разложения увеличивается до 80 – 90 % .

# Получение сложных удобрений



азотнокислая вытяжка



**NP – удобрение**



**NPК – удобрение  
(нитроаммофоска)**

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  удаляется вымораживанием