

*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 – KNO_3 ;
- ✓ амидные – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- ✓ аммонийные – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 NH_4NO_3 – 35% N.

Недостаток: гигроскопичность, слёживаемость.



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

Азотные удобрения



Азотные удобрения



Производство NH_4NO_3

Достоинства:

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

Недостаток:

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

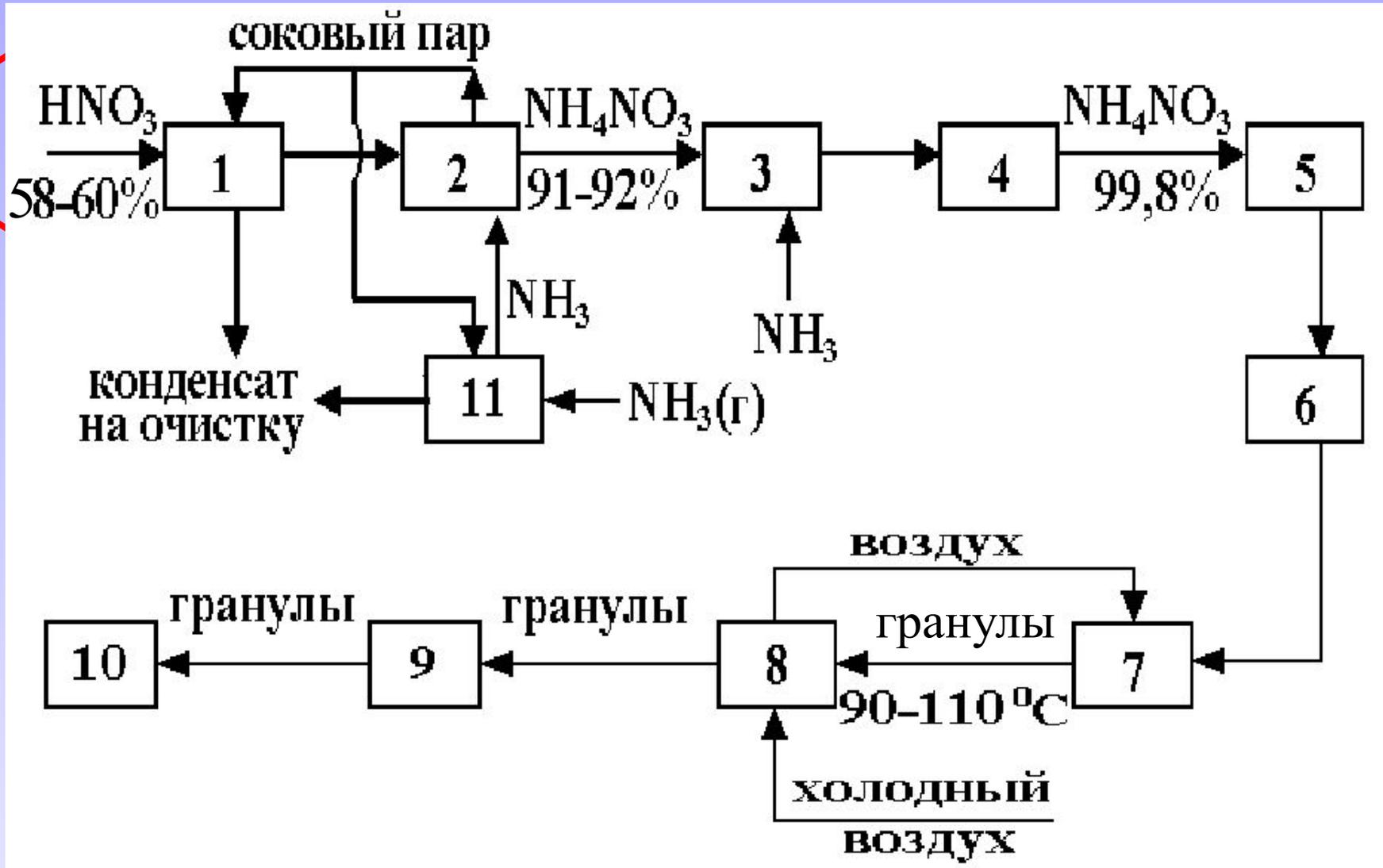
Производство NH_4NO_3



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

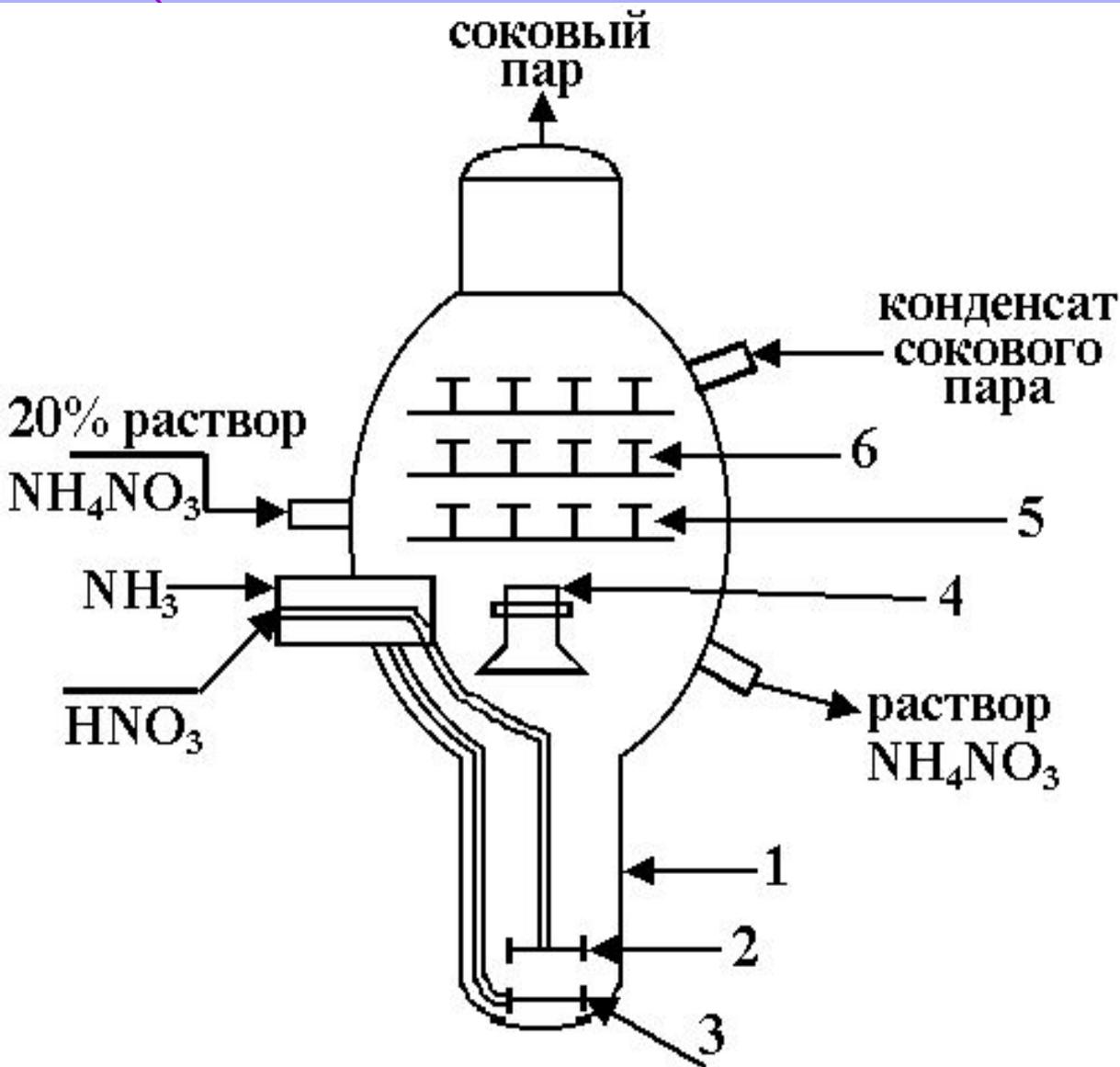
Лимитирующая стадия – диффузия аммиака в жидкость, поэтому используют интенсивное смешение - **барботаж**

Схема агрегата АС-72 (1360 т/сут)



Аппарат ИТН

(использование теплоты нейтрализации)



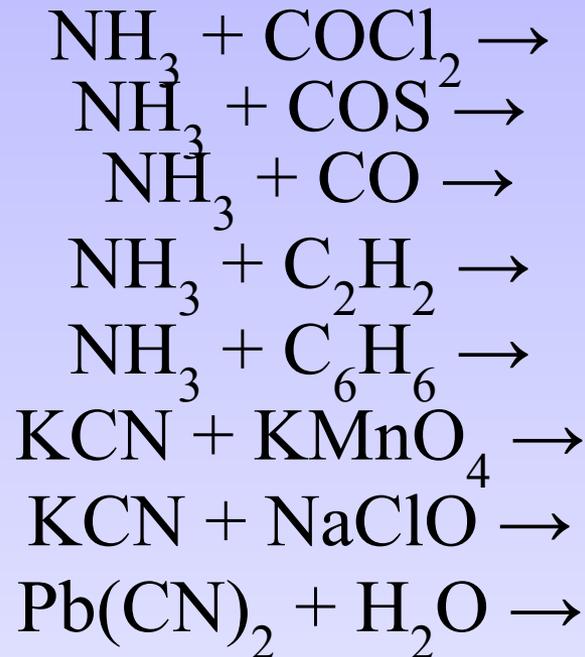
- 1 – реакционный стакан;
- 2 – барботёр HNO_3 (60%);
- 3 – барботёр NH_3 (газ);
- 4 – диффузор;
- 5 – колпачковые тарелки;
- 6 – промыватель

- 1 – подогреватель 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) HNO_3);
- 4 – выпарной аппарат для получения плава $99,7 - 99,8 \%$ NH_4NO_3 , $t = 175^0 \text{C}$;
- 5 – фильтр, 175^0C ;
- 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 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 NH_4CNO .
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 (NaCN , KCN , N_2H_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:



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



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



$$\Delta H = 15,5 \text{ кДж/моль} \quad \text{карбамат}$$

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

NH_3 (аммиак – для связывания продукта реакции – H_2O).

Условия :

Итак:

$t = 180-230^{\circ}\text{C}$, $P = 12-25$ МПа, но превращение не полное, смесь содержит карбамид, карбамат, NH_3 и CO_2 , поэтому:

□ открытая схема;

□ рецикл

Открытая схема:

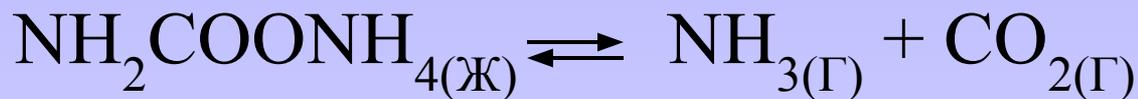
отделение карбамида, а не прореагировавшие NH_3 и CO_2 – на синтез NH_4NO_3 . Для этого давление понижают до 1 атм., температура 140 – 150 °С, $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ разлагается на NH_3 и CO_2 .

Закрытая схема (рецикл):

используют только **рецикл жидкой фазы**, газовой - технологически сложно.

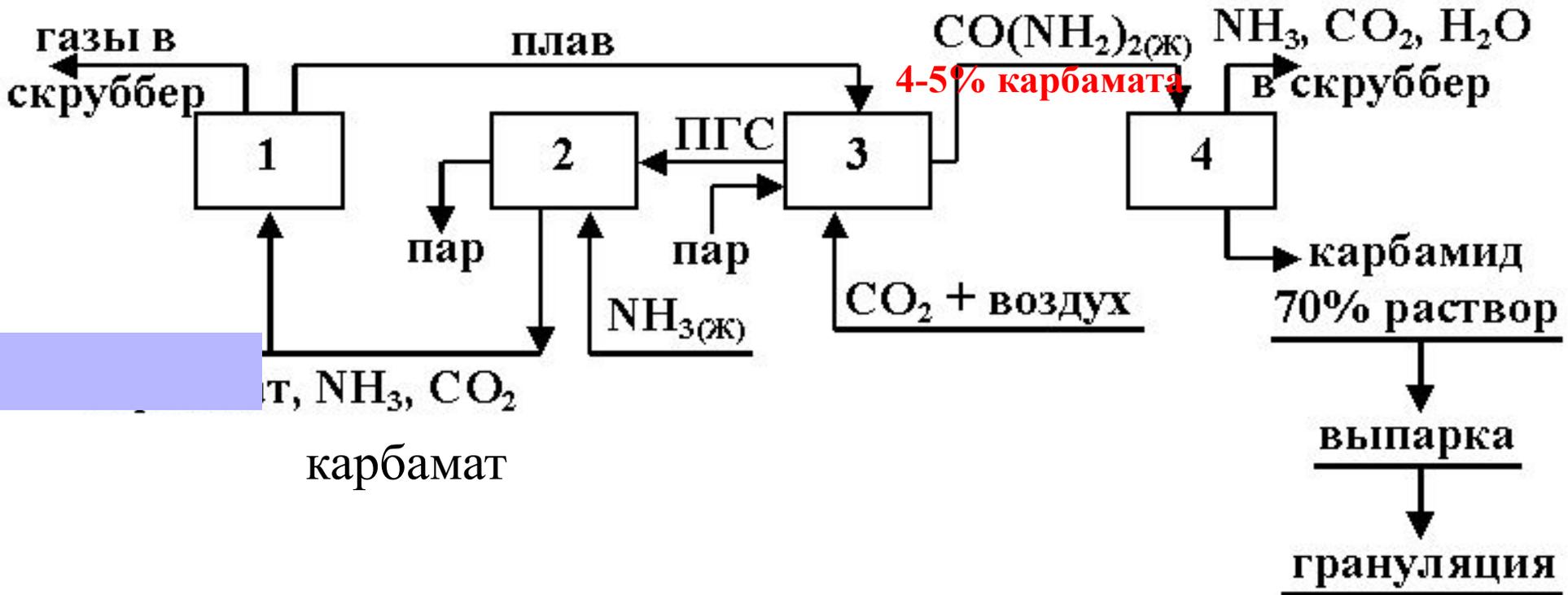
Рецикл жидкой фазы - **стриппинг** - процесс

(отдувка) - разложение карбамата при высоком давлении вследствие продувки сжатым CO_2 и NH_3



При повышении парциального давления NH_3 (CO_2), понижается парциальное давление CO_2 (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 (CO_2 , NH_3 , H_2O , 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

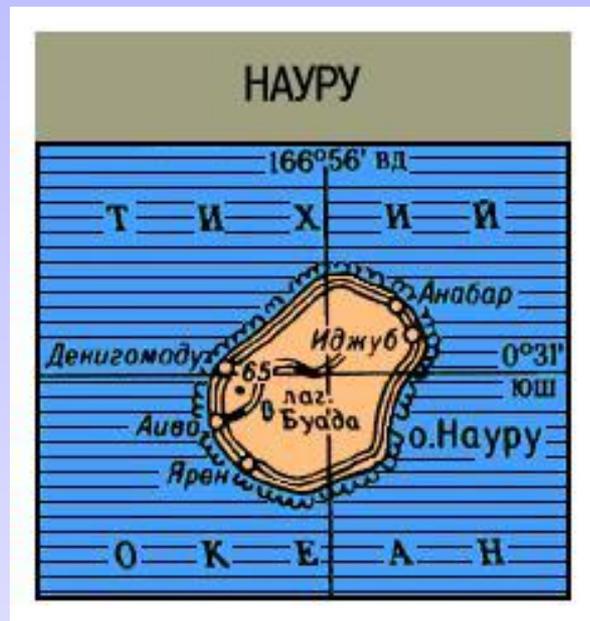


Месторождения: **Хибинское** (1925 г.) на Кольском полуострове – крупнейшее в мире (несколько километров, глубина 100–200 метров): Кукисвумчорр, Юкспор, Апатитовый цирк, Расвумчорр, Коашва, **Каратау** – Казахстан (1936 г.), Ковдорское, также в Бразилии, ЮАР, Финляндии, республика **Науру**.

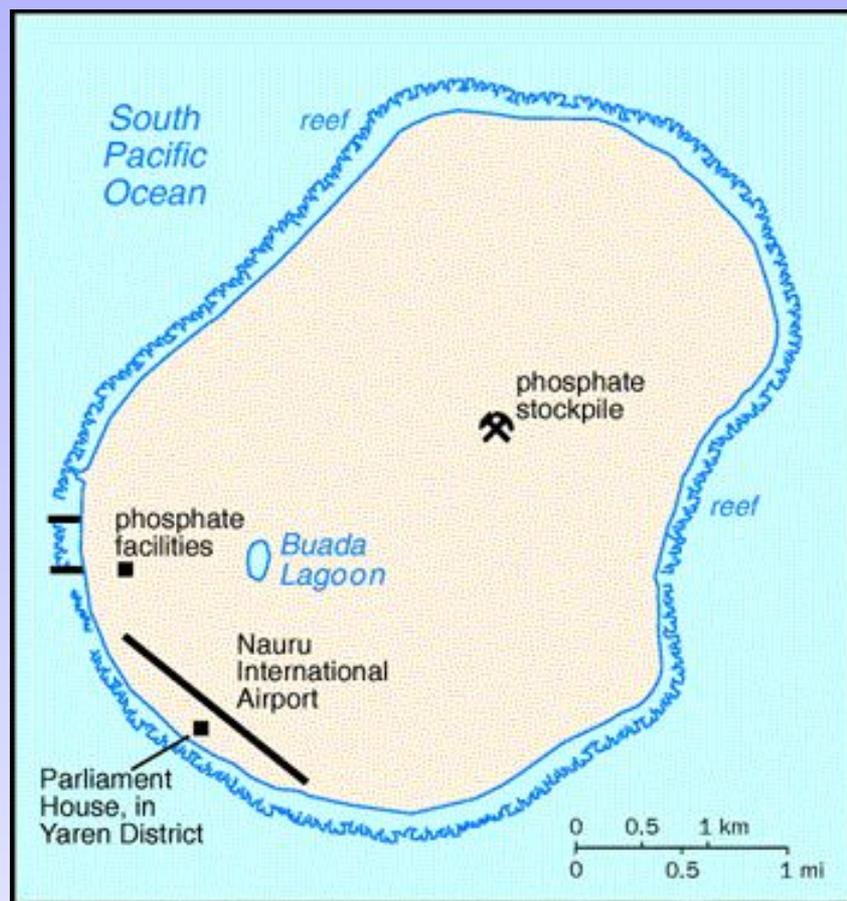


Науру

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

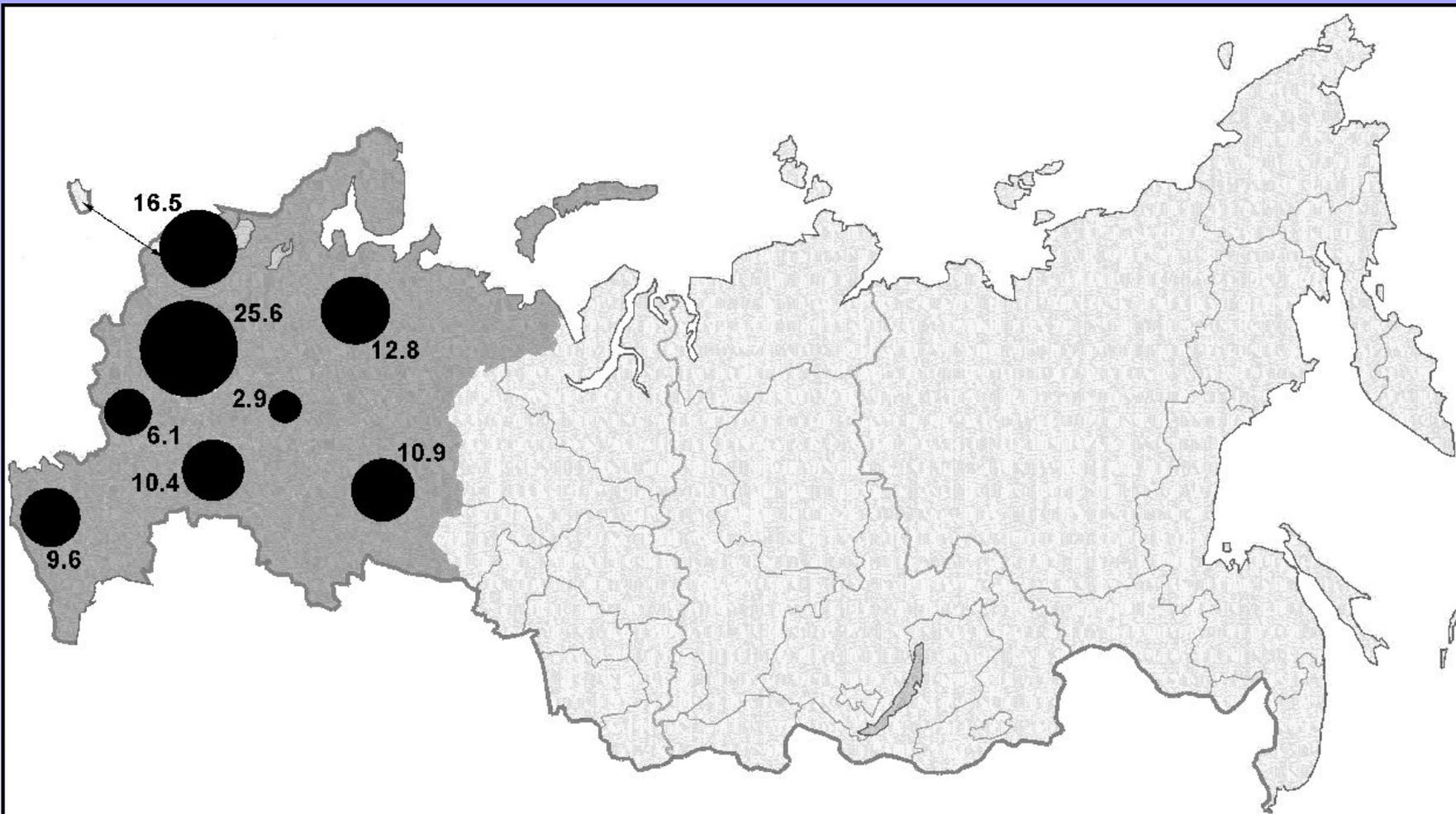


Добыча фосфоритов (апатитов) в Науру





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

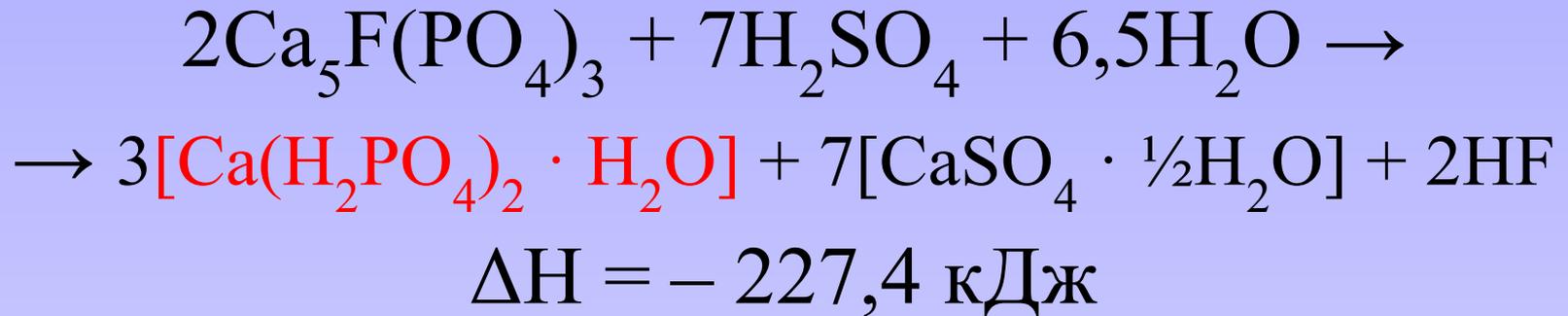
Термические: температура 1200 –1800 °С – термофосфаты, плавленые, термощелочные фосфаты.

Методы переработки апатитов

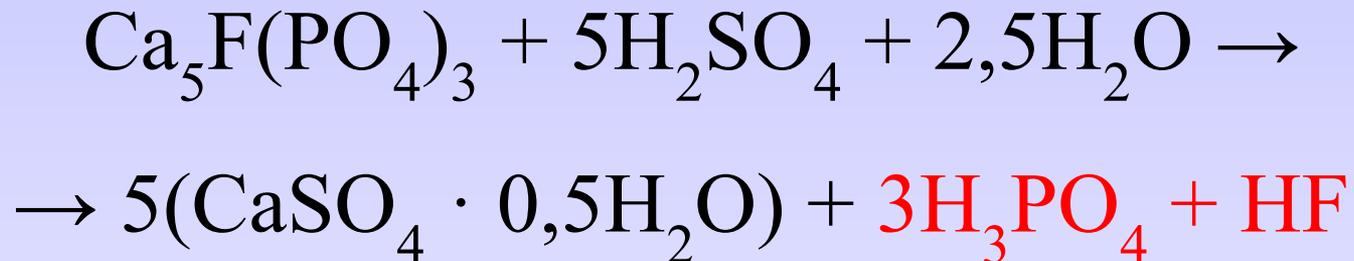
Химические: при обработке минеральными кислотами получают простой суперфосфат и ортофосфорную кислоту, из которых получают двойной суперфосфат (преципитат).

Производство простого суперфосфата

Суммарная реакция:

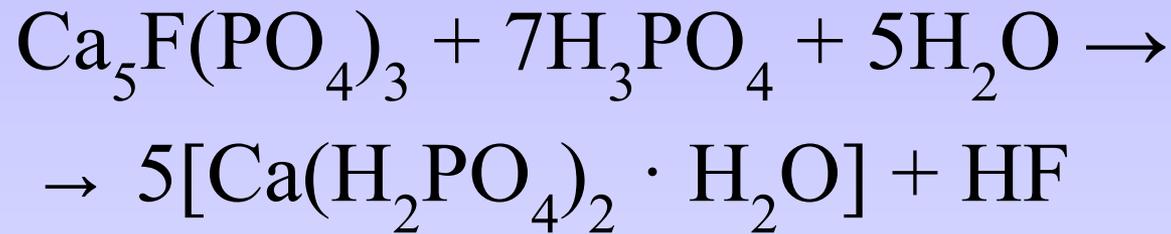


I стадия (20 – 40 мин.): реагирует 70% апатита



Производство простого суперфосфата

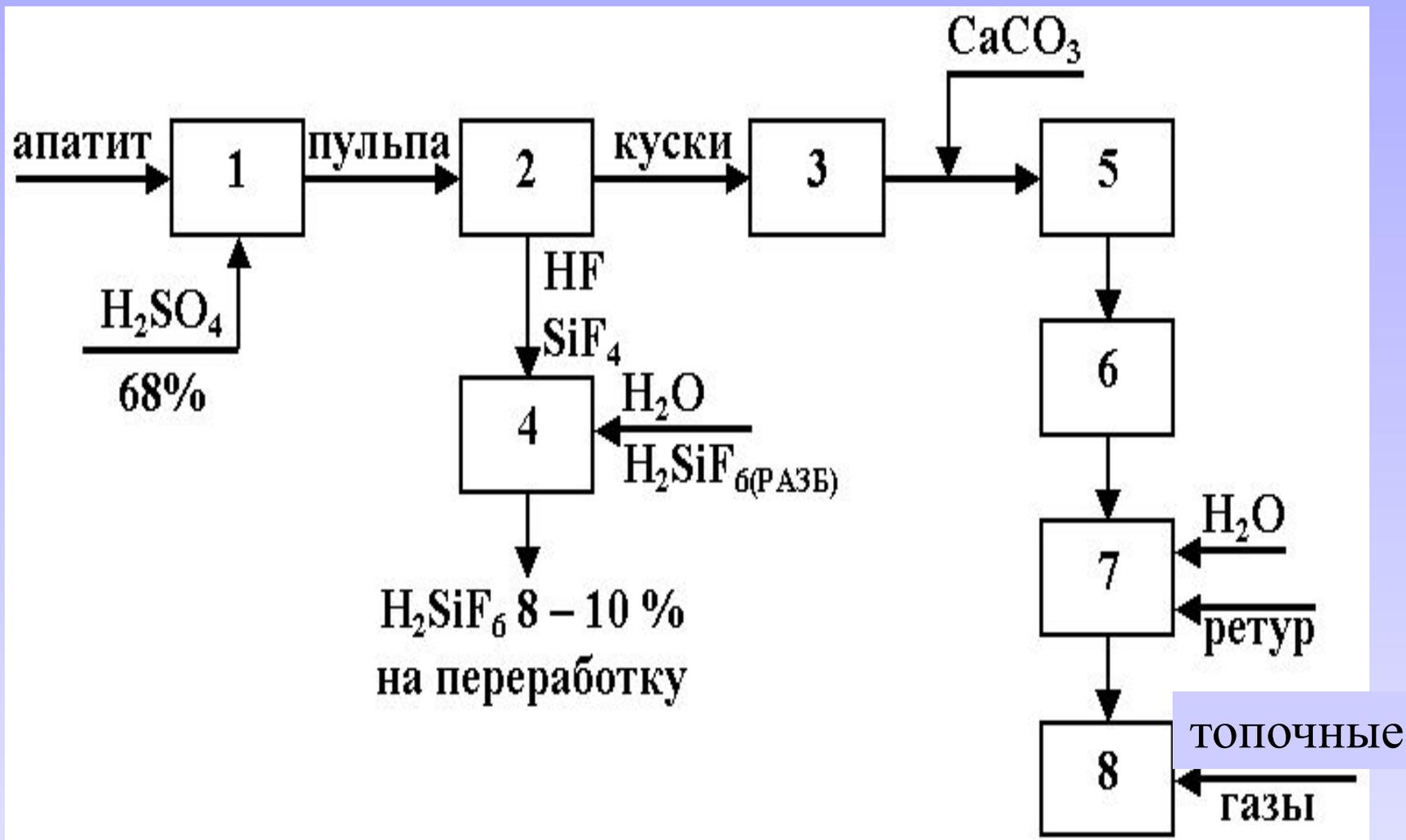
II стадия (медленно, 5 – 20 суток на складе): после расходования H_2SO_4 апатит (30%) реагирует с H_3PO_4



монокальций фосфат

Условия: избыток H_2SO_4 (1,07 ÷ 1,14),
концентрация H_2SO_4 68,5 – 69,5 % –
оптимальная для кристаллизации CaSO_4 ,
температура 115 – 120 °С, суперфосфат
нейтрализуют по окончании реакции (CaCO_3 ,
фосфоритная мука) и гранулируют.

Схема производства суперфосфата



- 1 – смеситель ($t = 110 - 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 2 – суперфосфатная камера;
- 3 – склад (дозревание) 5–20 сут. кучи ($h=6-10 \text{ м}$);
- 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 %

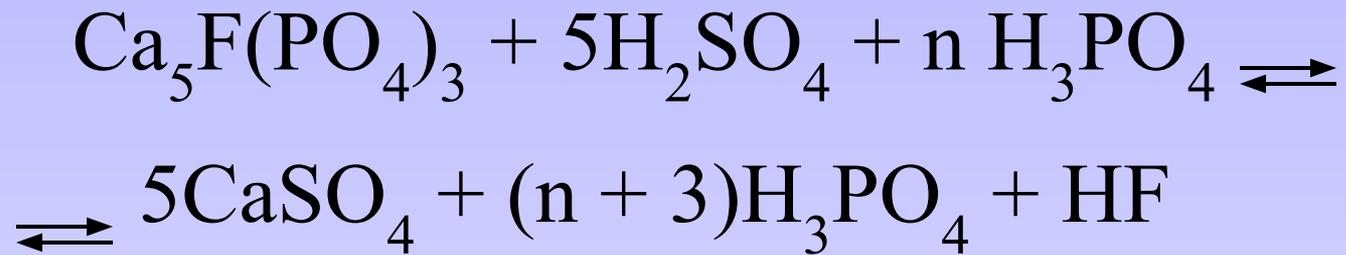


- высокая доля водорастворимого фосфора -



Методы получения H_3PO_4

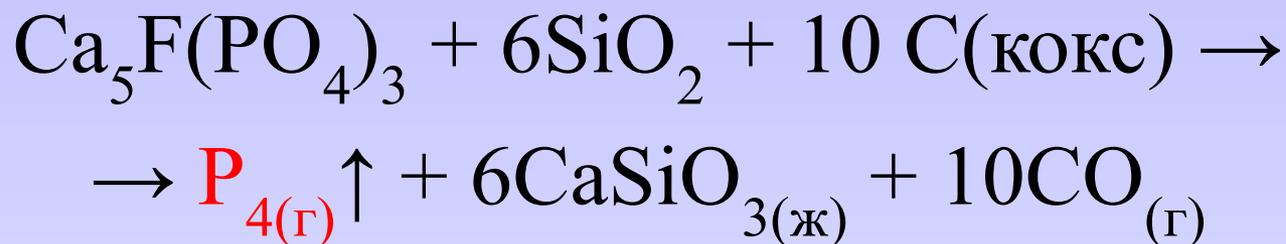
- **экстракционный** - обработка природных апатитов смесью серной и фосфорной кислот:



Методы получения H_3PO_4

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

1. электротермическое восстановление апатитов

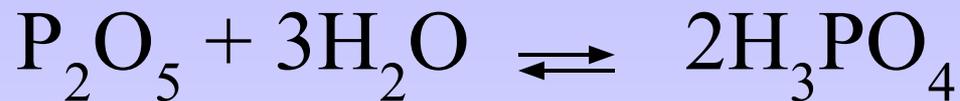


Температура процесса $1400 - 1600^{\circ}\text{C}$, в
электропечи.

Методы получения H_3PO_4

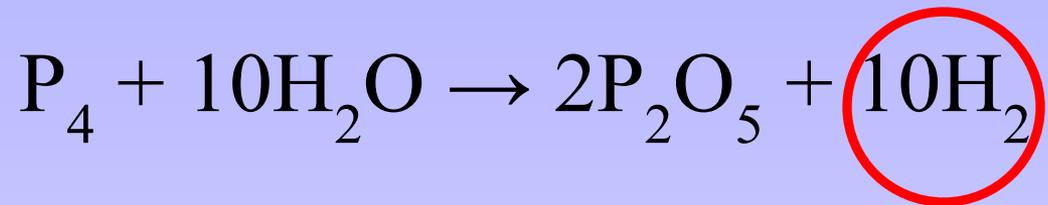
2. конденсация паров фосфора – ($t \geq 50^\circ \text{C}$), под водой

3. окисление фосфора



Методы получения H_3PO_4

- гидролиз фосфора – перспективный метод



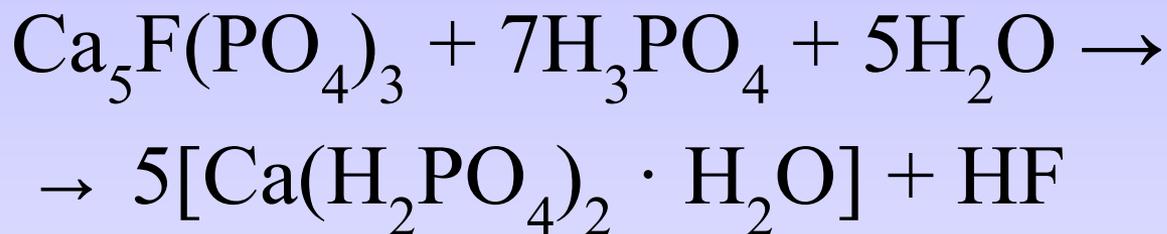
$t = 600 - 900^{\circ} \text{C}$, катализатор - Pt, Ti, Zr, Cu.

Применение H_3PO_4

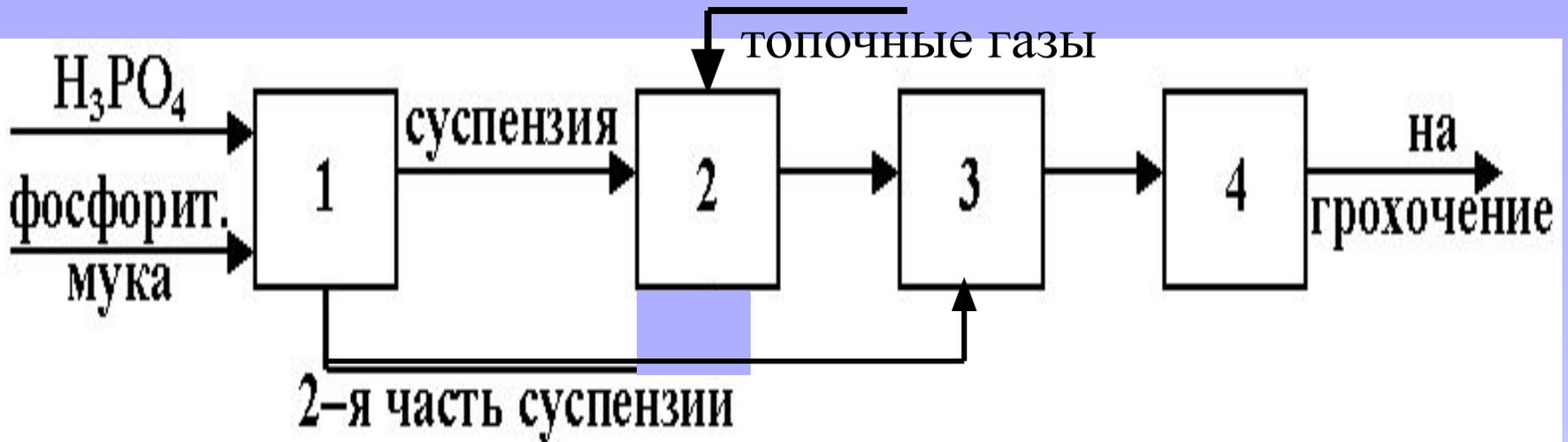
- ✓ производство удобрений;
- ✓ неорганических солей (фосфаты);
- ✓ органический синтез;
- ✓ получение активированного угля;
- ✓ антикоррозийные покрытия;
- ✓ в производстве безалкогольных напитков;
- ✓ фармацевтических препаратов;
- ✓ кормовых концентратов;
- ✓ полифосфатов (для СМС).

Методы получения двойного суперфосфата

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

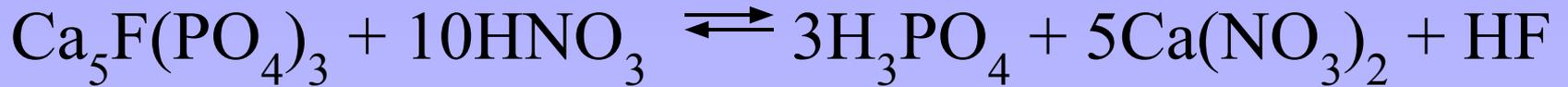


Поточный метод



- 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