

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Общие вопросы

АГРОТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

- Минеральные удобрения (МУ) - соли и другие неорганические природные или полученные промышленным путем вещества, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.



КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ИХ РОЛИ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ

- элементы-органогены (углерод, водород, кислород, азот);
- зольные элементы (фосфор, кальций, калий, магний, сера);
- микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт);
- элементы, входящие в состав хлорофилла и различных ферментов (железо, марганец).



ВЫНОС ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВЫ

Элемент и его соединение	Вынос, кг/га, при урожае		
	пшеницы 30 ц/га	сахарной свеклы 270 ц/га	кукурузы 600 ц/га
Азот (N)	112	166	150
Калий (K ₂ O)	77	157	200
Фосфор (P ₂ O ₅)	39	42	70

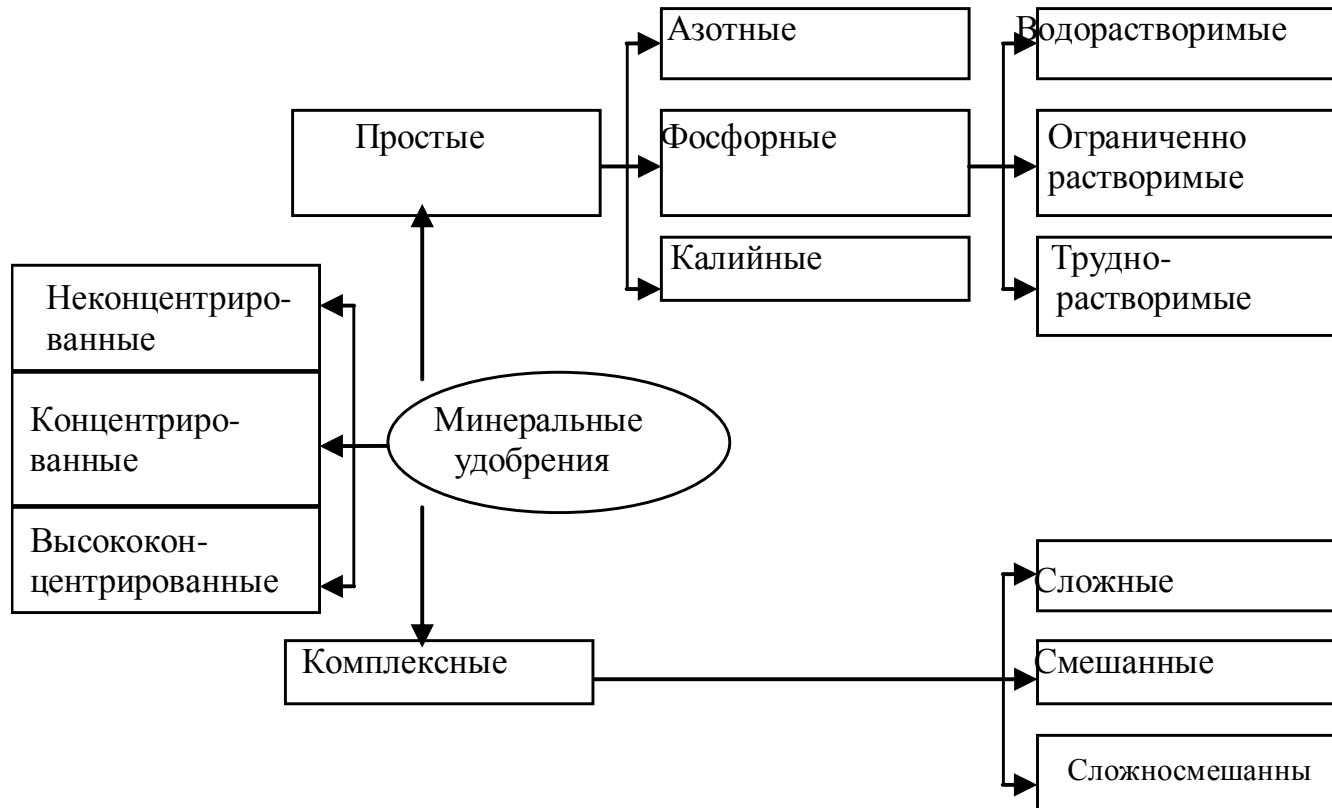


ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА УРОЖАЙНОСТЬ

Культура	Урожайность, ц/га	
	Без удобрения	С удобрением
Хлопок	8 – 9	27 – 30
Пшеница	7 – 8	20 – 40
Сахарная свекла	100 – 120	200 – 500



КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ



Типовые процессы солевой технологии

```
graph TD; A[Типовые процессы солевой технологии] --> B[термическая или термохимическая обработка]; A --> C[растворение и перекристаллизация веществ];
```

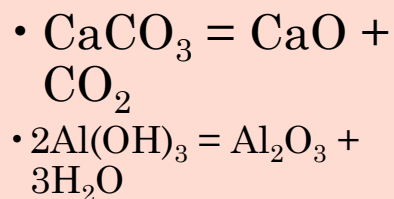
*термическая или
термохимическая
обработка*

*растворение и
перекристаллизация
веществ*

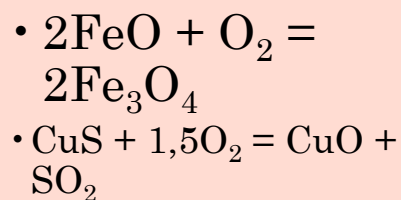


*ОБЖИГ-ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ,
ЗАКЛЮЧАЮЩИЙСЯ В НАГРЕВЕ ИХ ДО ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ,
ВЫДЕРЖКЕ ПРИ ЭТОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ОХЛАЖДЕНИИ*

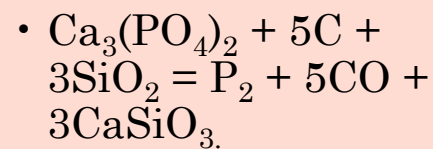
*кальцинационный
обжиг
(кальцинация)*



*окислительный
обжиг*

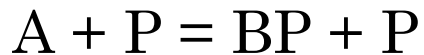


*восстановительный
обжиг*



РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

- *Растворением твердого тела* называется процесс разрушения его кристаллической структуры под воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора.
- *Физическое растворение* - возможна обратная кристаллизация растворенного вещества из раствора
$$A + P \Leftrightarrow AP \Leftrightarrow P + A$$
- *Химическое растворение* - растворитель или содержащийся в нем реагент химически взаимодействует с растворяемым веществом и делает невозможным его обратную кристаллизацию



КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

- процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе
- *политермическая* кристаллизация - пересыщенный раствор образуется за счет охлаждения системы. Этот процесс протекает при переменной температуре ($T \neq \text{const.}$).
- *изотермическая* кристаллизация - пересыщенный раствор образуется в результате выпаривания части растворителя. Этот процесс протекает при постоянной температуре ($T = \text{const.}$).





ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Общая характеристика

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание азота, %
Аммонийные Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9 – 21,0
Нитратные Нитрат натрия Нитрат кальция	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,0 – 16,0 18,0 – 15,0
Амидные Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0 – 46,5
Аммонийно-нитратные	NH_4NO_3	32,5 – 35,0
Карбамидоформ-альдегидные Карбаминоформ	NH_2CONHC H_2	33,0 – 42,0
Аммиакаты Азотная часть комплексных минеральных удобрений	- -	20,0 – 30,0 -



ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ



НИТРАТ АММОНИЯ (АММОНИЙНАЯ СЕЛИТРА)

- NH_4NO_3 – кристаллическое вещество с температурой плавления $169,6^\circ\text{C}$,
- хорошо растворимо в воде. Растворимость при 20°C равна 0,625 мас. долей, при 160°C – 0,992 мас. долей.
- сильно гигроскопичен , легко поглощает влагу из атмосферы,
- в зависимости от температуры может существовать в пяти кристаллических модификациях



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- в твердом состоянии или в виде высококонцентрированного раствора (плава) при нагревании выше 180 - 200 °С разлагается:



- При быстром нагревании в замкнутом пространстве до 400 - 500°С или инициировании нитрат аммония разлагается со взрывом по уравнению



ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

АММОНИТЫ смеси с органическими веществами

АММОТОЛЫ смеси со взрывчатыми веществами

АММОНАЛЫ смеси, содержащие алюминий



Для УМЕНЬШЕНИЯ СЛЕЖИВАЕМОСТИ

- перед складированием полученный продукт охлаждают до температуры ниже 32°C (в интервале от $32,3^{\circ}\text{C}$ до -17°C находится в стабильной ромбической модификации);
- выпускают товарный продукт в *гранулированном* виде, обрабатывая поверхность гранул ПАВ, образующими на них гидрофобную пленку;
- вводят в состав продукта *кондиционирующие* добавки в виде нитрата магния и других солей, которые связывают свободную воду и препятствуют переходу одной модификации в другую.



- Нитрат аммония - безбалластное азотное удобрение и содержит 34,8% азота, из них 17,4% - в аммиачной (NH_4^+) и 17,4% - в нитратной (NO_3^-) форме.

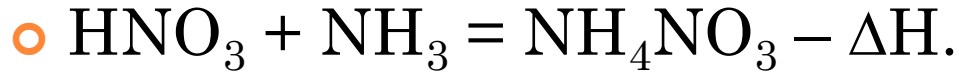


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА

- Реакция нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком
- Последующее упаривание полученного раствора нитрата аммония.



НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ



необратимый гетерогенный процесс хемосорбции, протекающий с выделением тепла

Реакция идет в диффузионной области, и ее скорость лимитируется диффузией аммиака из газа к поверхности жидкости.

Количество тепла, выделяющегося при нейтрализации

$$Q_{\Sigma} = Q_1 - (Q_2 + Q_3),$$

где Q_1 – тепловой эффект реакции нейтрализации 100% азотной кислоты с образованием твердого нитрата аммония;

Q_2 – теплота разбавления азотной кислоты;

Q_3 – теплота растворения нитрата аммония.



ВАРИАНТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

- **1 Без упаривания раствора.** Концентрирование раствора осуществляется исключительно за счет теплоты нейтрализации азотной кислоты концентрацией 65%. При этом образуется 96% плав нитрата аммония:

$$Q = \Delta H; \quad Q_{\text{подв}} = 0.$$

- **2 С упариванием раствора.** Концентрирование раствора осуществляется как за счет частичного использования теплоты нейтрализации, так и за счет подводимого извне тепла:

$$Q = \Delta H + Q_{\text{подв}}.$$

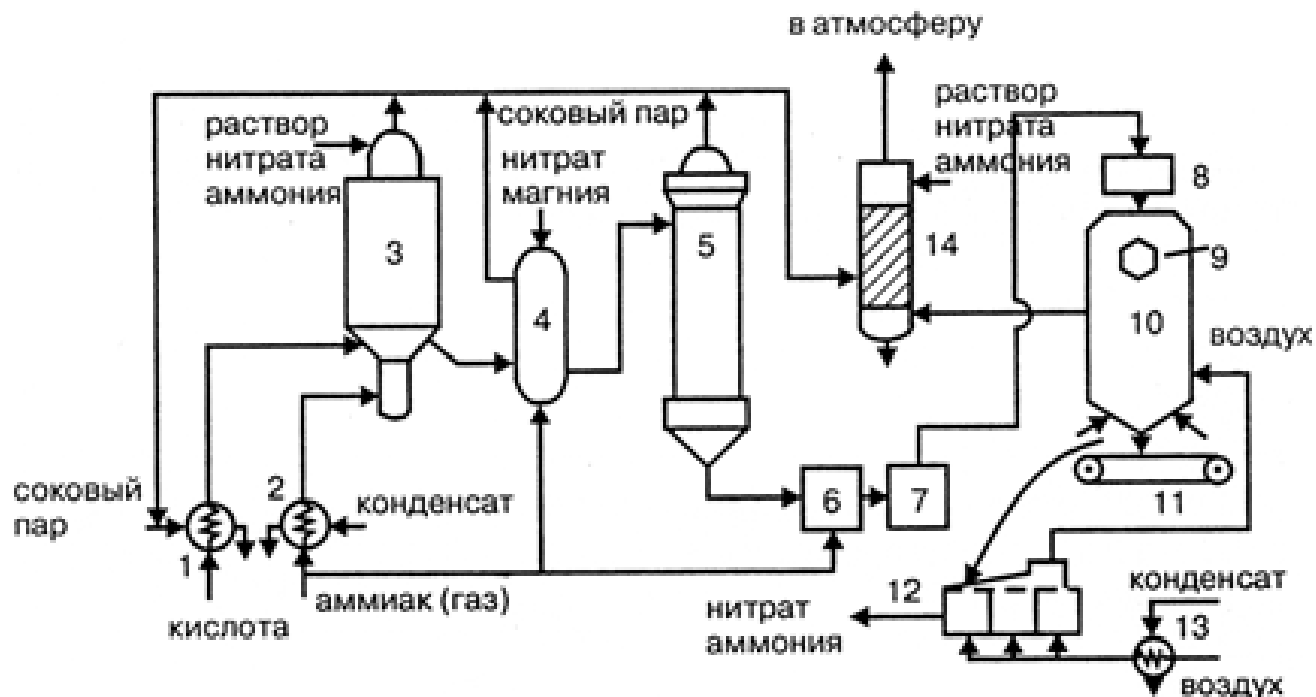
- последующее упаривание раствора нитрата аммония может производиться:
 - при 58% кислоте в 1-й ступени;
 - при 50% кислоте в 2-й ступени.



ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

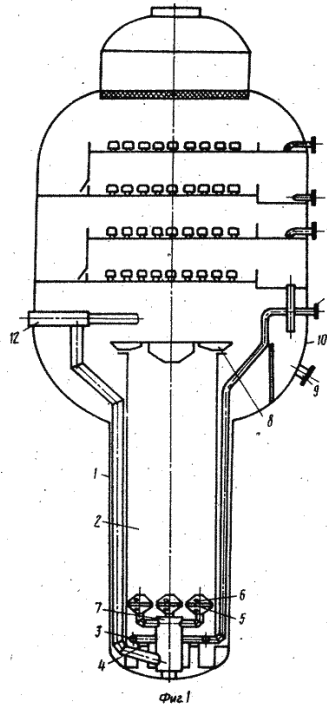


1 – подогреватель аммиака; 2 – подогреватель кислоты; 3 – аппарат ИТН; 4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 – гидрозатвор-донейтрализатор; 7 – сборник плава; 8 – напорный бак; 9 – виброакустический гранулятор; 10 – грануляционная башня; 11 – транспортер; 12 – охладитель гранул «КС»; 13 – подогреватель воздуха; 14 – промывной скруббер



АППАРАТ ИТН

1005886

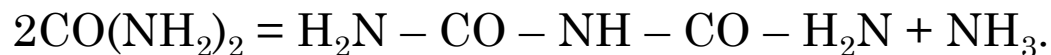


A decorative vertical bar on the left side of the slide, featuring a gradient from dark blue to light orange, with several thin vertical lines and a series of orange circles of varying sizes. The largest circle is at the top, and smaller ones are arranged below it, some overlapping the vertical lines.

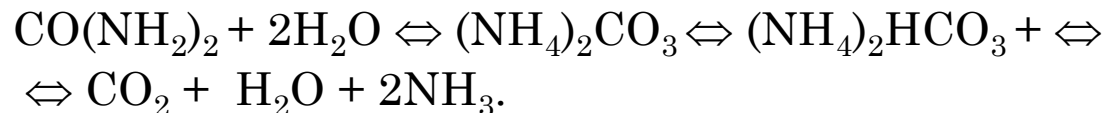
ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

СВОЙСТВА КАРБАМИДА

- Карбамид (мочевина) – диамид угольной, или амид карбаминовой кислот $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
- Твердое кристаллическое вещество с температурой плавления $132,7^\circ\text{C}$.
- Хорошо растворим в воде, этаноле и жидком аммиаке, что используется для получения аммиакатов.
- При нагревании выше 130°C подвергается термической диссоциации с образованием биурета и выделением аммиака:



- Водные растворы карбамида устойчивы до 80°C , при более высокой температуре разлагаются через образование карбоната аммония на аммиак и оксид углерода (IV):



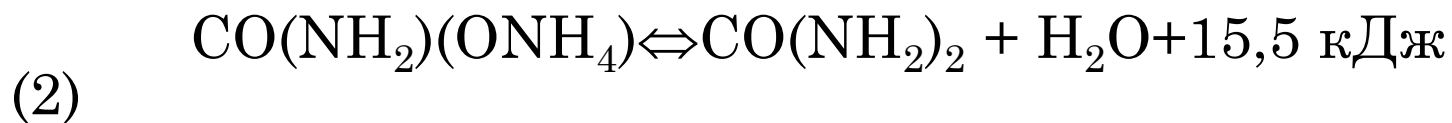
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА

- При синтезе карбамида последовательно протекают две обратимых реакции:

- образование карбамата аммония:



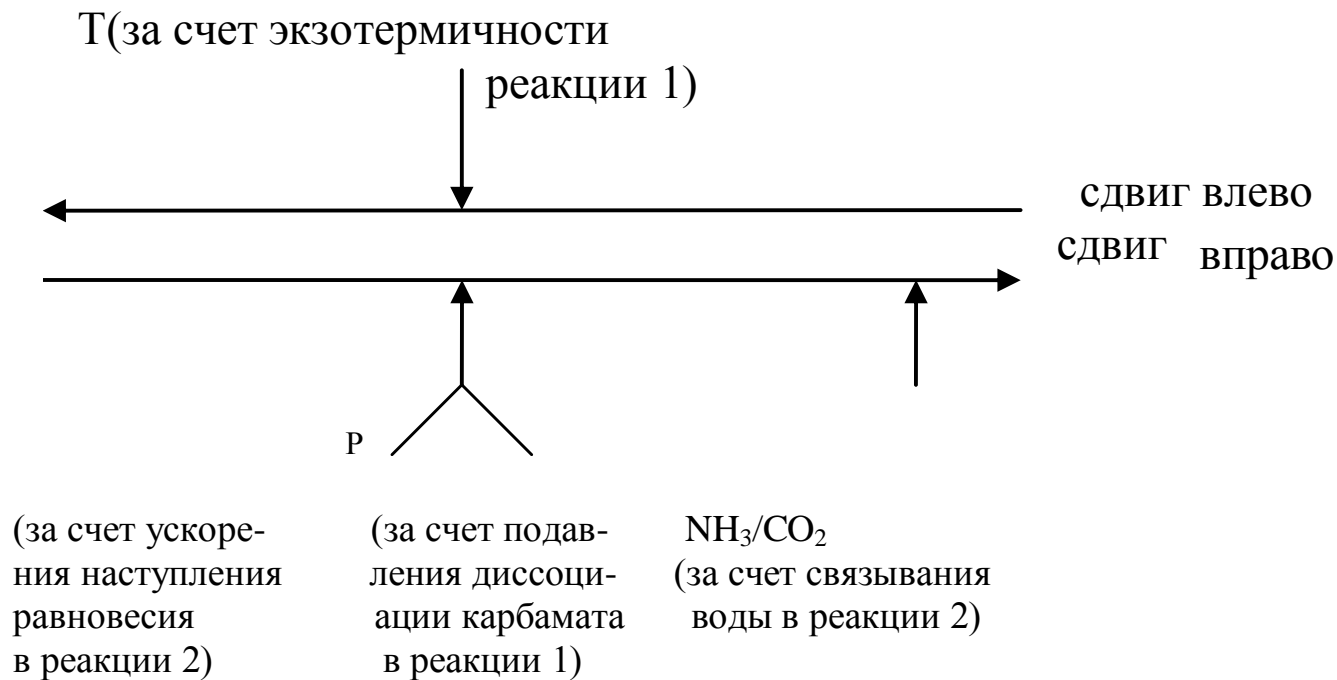
- дегидратации карбамата аммония до карбамида:



- $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} - 110,1 \text{ кДж}$.



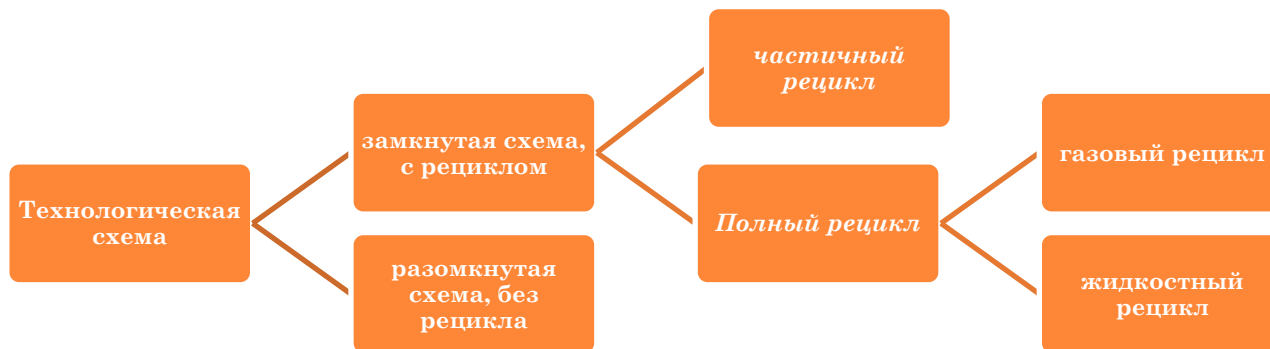
РАВНОВЕСИЕ КАРБАМАТ-КАРБАМИД



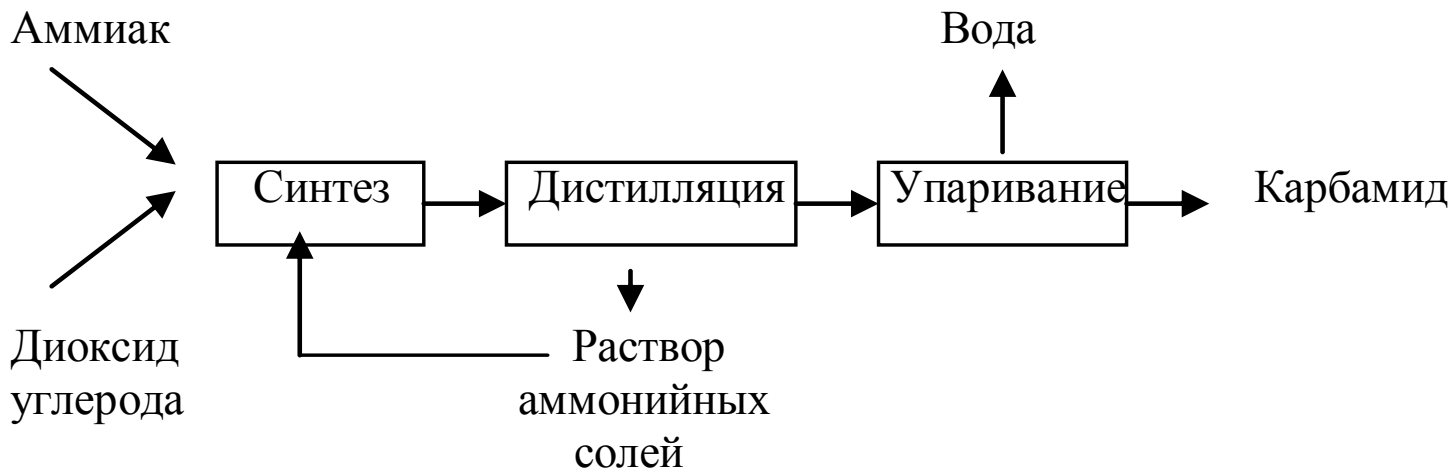
ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА

- температура 180 - 200°C,
- давление 20 МПа,
- избыток аммиака 100% сверх стехиометрического количества, то есть мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 - 4 : 1$

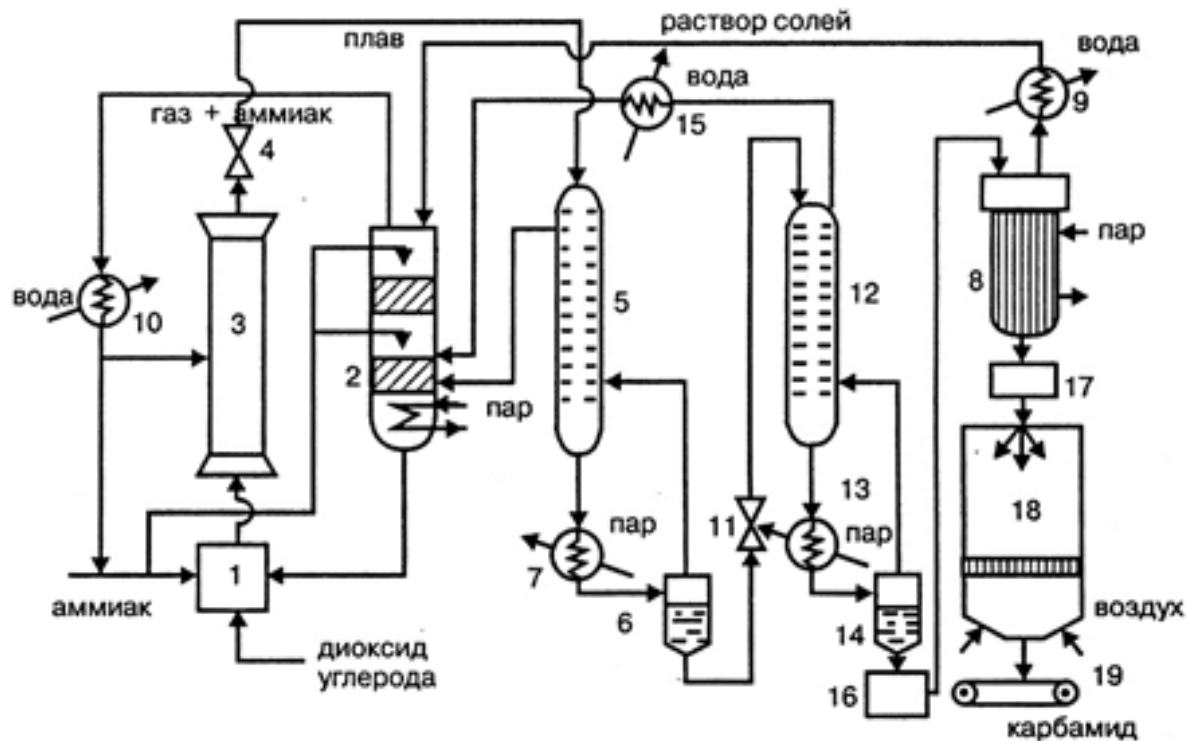




ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА С ПОЛНЫМ ЖИДКОСТНЫМ РЕЦИКЛОМ



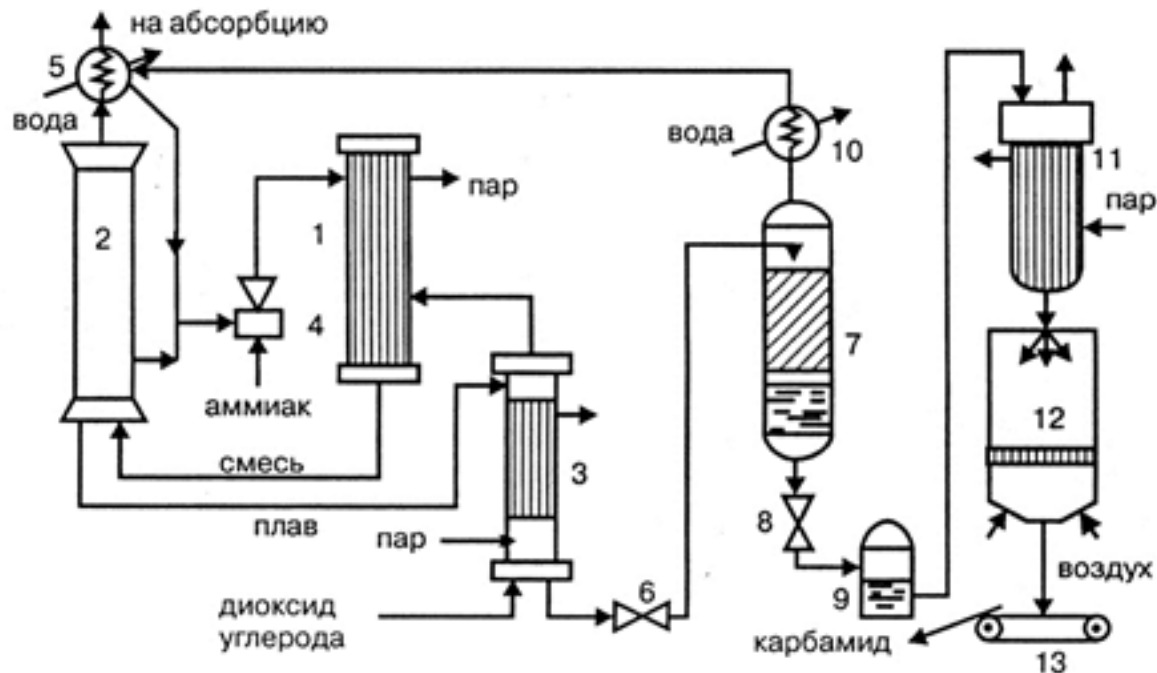
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА С ПОЛНЫМ ЖИДКОСТНЫМ РЕЦИКЛОМ



1 – смеситель аммиака, диоксида углерода и раствора аммонийных солей, 2 – промывная колонна; 3 – колонна синтеза; 4, 11 – редукторы; 5 – ректификационная колонна I ступени; 6 – сепаратор; 7, 13 – подогреватели; 8 – выпарные аппараты I и II ступеней; 9, 10, 15 – холодильники-конденсаторы; 12 – ректификационная колонна II ступени; 14 – сепаратор II ступени; 16 – сборник раствора карбамида; 17 – сборник плава; 18 – грануляционная башня; 19 – транспортер



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА СТРИПТИНГ-ПРОЦЕССА



1 – конденсатор высокого давления; 2 – колонна синтеза; 3 – отдувочная колонна; 4 – инжектор; 5 – скруббер; 6 – редуктор; 7 – ректификационная колонна; 8 – редуктор; 9 – сборник раствора; 10 – холодильник-конденсатор; 11 – выпарной аппарат; 12 – гранулятор; 13 – транспортер





ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Общая характеристика фосфорных
удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание усвояемого P ₂ O ₅ , %	Группа	Удельный вес по годам, %	
				1970	1985
Фосфоритная мука	3Ca(PO ₄) ₂ ·CaF ₂	19 - 30	III	30,8	8,2
Суперфосфат:	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O				
простой		19 – 21	I	45,1	6,6
двойной		42 – 50	I	15,0	11,5
Металлург. шлаки	4CaO·P ₂ O ₅ ·SiO ₅	8 – 16	III	1,1	0,3
Преципитат	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	46 – 48	II	-	-



СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ



Апатиты - породы вулканического происхождения крупнозернистой структуры и, помимо фтор(гидроксил)апатита, содержат нефелитоподобные фосфатные минералы, основным из которых является нефелин состава $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$



Фосфориты – руды осадочного происхождения, высокодисперсны и содержат фосфор в виде фторапатита и апатитоподобных минералов переменного состава



МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Механическая обработка

- Фосфоритная мука
- Metallургический шлак

Химическая обработка

- Превращение нерастворимого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в соединения с P_2O_5 в усвояемой форме



СХЕМА КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

разложение

Сернокислотное

Фосфорно
кислотное

Простой
суперфосфат

Фосфорная
кислота

Двойной
суперфосфат



СВОЙСТВА ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Свойства	Дигидро- фосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Гидро- фосфат кальция CaHPO_4	Трикальций- фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Группа растворимости	I	II	III
pH растворители	$\text{pH} \geq 7$	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} \ll 7$
Содержание P_2O_5 , %	60,7	52,2	45,8



ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

- Ортофосфорная кислота H_3PO_4 ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с содержанием в ней 72,4% P_2O_5 .
- бесцветные кристаллы с температурой плавления $42,4^\circ\text{C}$, гигроскопичные и расплывающиеся на воздухе
- . При нагревании подвергается дегидратации с образованием полифосфорных кислот различного состава ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), где $n < 3$; пиррофосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), триполифосфорной $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Техническая полифосфорная кислота, (70 – 80% P_2O_5)- суперфосфатная кислота, имеет плотность $1,8 - 2,0 \text{ т/м}^3$ и температуру затвердевания $3 - 8^\circ\text{C}$

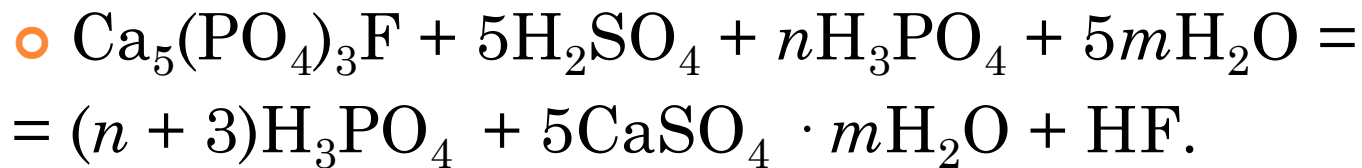


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Разложение фосфатов серной кислотой

фильтрование фосфогипса





- гетерогенный необратимый процесс, протекающий в системе «твердое тело – жидкость»
- Часть образовавшейся фосфорной кислоты возвращается в процесс. Фактически фосфат разлагается смесью серной и фосфорной кислот.



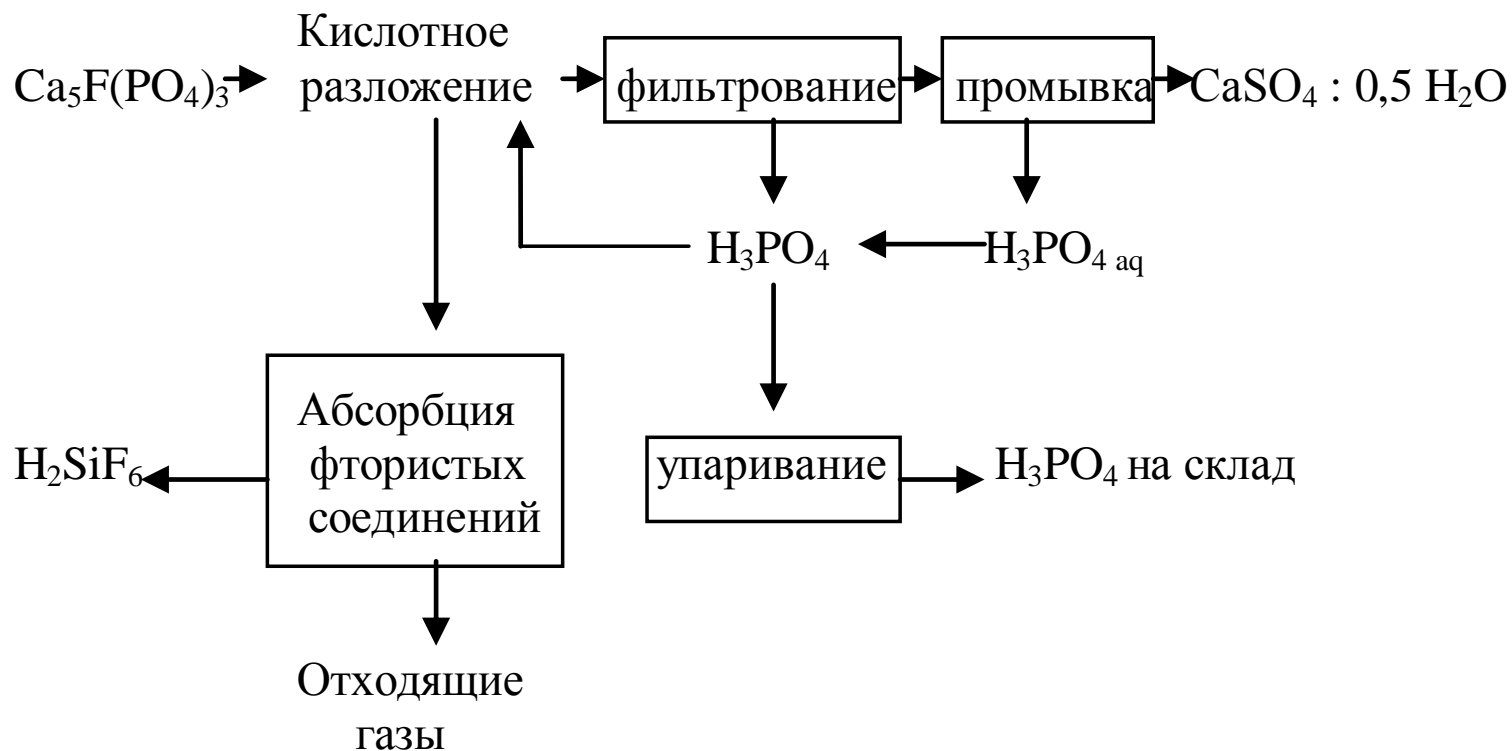
УСЛОВИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФТОРАПАТИТА

В зависимости от концентрации фосфорной кислоты в системе и температуры образующийся сульфат кальция может осаждаться в виде ангидрита ($m = 0$), полугидрата ($m = 0,5$) и дигидрата ($m = 2$). В соответствии с этим различают три варианта экстракционного метода производства фосфорной кислоты: *ангидритный, полугидратный и дигидратный.*

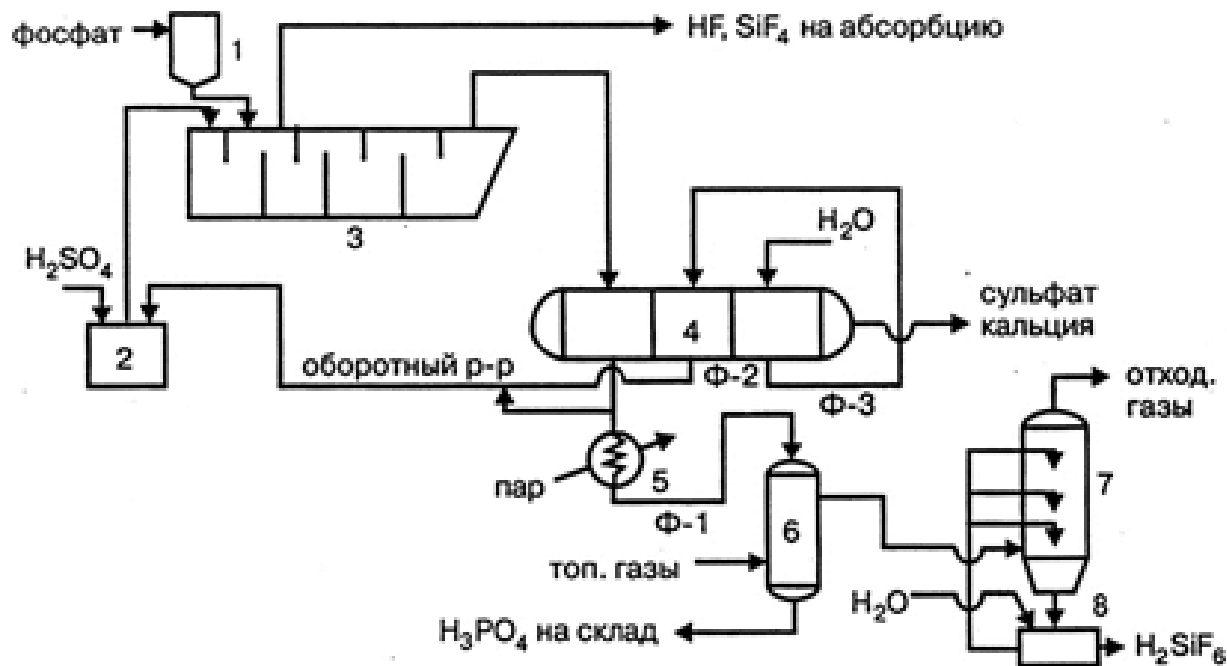
Тип процесса	Температура °С	Концентрация P_2O_5 в жидкой фазе, %	Теплота реакции, кДж/моль
Дигидратный	70 – 80	25 – 32	384,4
Полугидратный	95 – 100	38 – 48	371,0



ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЭФК ПОЛУГИДРАТНЫМ МЕТОДОМ



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЭФК ПОЛУГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ



1 – бункер фосфата; 2 – сборник серной кислоты; 3 – экстрактор; 4- вакуум-фильтр; 5 – подогреватель фосфорной кислоты; 6 – концентратор; 7 – промывной скруббер; 8 – сборник промывной жидкости

