

Лекция 1.1 Введение.

Классификация минеральных удобрений

Содержание дисциплины:

Химическая технология неорганических веществ

№	Название модуля дисциплины. (ведущий преподаватель)	Лекции	Практически е занятия	Лабораторные работы
3 курс, 6 семестр				
1	Производство аммиака (Хранилов Ю.П.)	8	–	–
2	Производство азотной кислоты (Хранилов Ю.П.)	10	–	–
3	Производство минеральных удобрений (Михайлова И.Ю)		36	36
Контрольные точки:		Экза мен	Курсовая работа	
4 курс, 7 семестр				
4	Производство серной кислоты, технологические расчеты (Хранилов Ю. П.)		18	–
5	Водоподготовка (Шишкина С.В.)	18	–	–
Контрольные точки:		Зачет		

Минеральные удобрения – вещества, содержащие элементы, необходимые для питания растений и вносимые в почву с целью получения высоких урожаев.

90 % сухой массы растения составляют углерод, кислород и водород. Большую роль в питании растений играют:

- ❑ азот, фосфор, калий, магний, сера, железо – **макроэлементы**;
- ❑ бор, марганец, цинк, медь, молибден и другие – **микроэлементы**.

Углерод, кислород и водород растения получают из воздуха и воды, остальные элементы – из почвы в виде растворов.

Из почвы ежегодно уносится большая часть запасов питательных веществ, которые не восполняются за счет естественных источников.

Особенно быстро обедняются почвы азотом, фосфором и калием. Эти элементы необходимо вносить в почву в виде органических и минеральных



Интенсификация сельского хозяйства зависит от уровня его химизации, т.е. применения минеральных удобрений, химических средств защиты растений, введения минеральных добавок в кормовые рационы животных, применения химических консервантов в кормопроизводстве и т.д.

Производство минеральных удобрений – одна из ведущих отраслей химической промышленности – быстро развивается, постоянно увеличивает выпуск удобрений и улучшает их качество за счет повышения содержания в них питательных веществ и улучшения их физико-химических свойств.

Классификация минеральных удобрений

По агрохимическому действию удобрения делятся на *прямые* и *косвенные*.

Прямые удобрения содержат питательные для растений элементы (например, аммиачная селитра – азот, суперфосфат – фосфор и т.п.).

Косвенные удобрения вносят в почву для улучшения ее физических и биохимических свойств (например, молотый известняк и доломит понижают кислотность, гипс улучшает свойства солончаковых почв



По видам питательных элементов прямые минеральные удобрения подразделяют на **азотные, фосфорные и калийные**.
Особая группа – **микроудобрения**.

По количеству питательных элементов минеральные удобрения делятся на **простые**, содержащие один питательный элемент, и **комплексные**, включающие два и более питательных элементов.

Комплексные удобрения подразделяются на **сложные**, получаемые при химическом взаимодействии исходных компонентов, **сложно-смешанные**, вырабатываемые из простых или сложных удобрений, с добавлением в процессе изготовления фосфорной или серной кислот с последующей нейтрализацией, и **смешанные (тукосмеси)** – продукт механического смешивания готовых простых и сложных удобрений.

По содержанию питательных веществ различают ординарные (**обычные**) минеральные удобрения, характеризующиеся содержанием питательных веществ менее 30 %, и **концентрированные** (более 30 %).

По агрегатному состоянию удобрения бывают **твердыми** (порошкообразными или гранулированными) и **жидкими**.

ПРОСТЫЕ

Азотные

Нитратные

NaNO_3
Чилийская
селитра

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Кальциевая
селитра

Аммонийные

NH_4NO_3
Нитрат
аммония

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Сульфат
аммония

Амидные

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Мочевина
(карбамид)

Аммиачные

NH_3
Аммиак
жидкий

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Аммиачная
вода

$\text{NH}_4\text{NO}_3 +$
 $+ \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Аммиакаты

Калийные (K_2O)

Сильвинит
 $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$

Сульфат
калия
 K_2SO_4

Древесная и
торфяная зола
(поташ)
 K_2CO_3

Микро- удобрения

Борные
 H_3BO_3

Медные
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Марганцевые
 MnSO_4

Кобальтовые
 CoCl_2

Молибденовые
 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Цинковые
 ZnSO_4

Фосфорные (P_2O_5)

Простой
суперфосфат
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$

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

Преципитат
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Фосфоритная
мука
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

КОМПЛЕКСНЫЕ

Нитрат калия
 KNO_3
(K, N)

Аммофос
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
(N, P)

Диаммофос
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Аммофоска
 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{KCl}$
(N, K, P)

Нитроаммофоска
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$
 $+ \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$

Азотные удобрения

В нашей стране наиболее распространены следующие азотные удобрения: аммиачная селитра, карбамид (мочевина), сульфат аммония, жидкий аммиак, аммиачная вода. Получают их синтетическим путем на основе аммиака и азотной кислоты.

Аммиачная селитра, или **нитрат аммония**, NH_4NO_3 (содержание азота до 35 %) обладает ценными агрохимическими свойствами. Это удобрение содержит аммиачный « NH_4^+ » и нитратный « NO_3^- » азот, что позволяет использовать аммиачную селитру на любых почвах и для любых сельскохозяйственных растений.

Как и все азотные удобрения, аммиачная селитра хорошо растворяется в воде. Это ее качество, с одной стороны, является положительным, а с другой – отрицательным, так как удобрение вымывается из почвы дождевыми водами.

Некоторые физические свойства аммиачной селитры затрудняют ее внесение в почву. В силу высокой гигроскопичности она слеживается при хранении. Для устранения этого недостатка ее гранулируют.



При неблагоприятных условиях хранения (повышенные температура, влажность) аммиачная селитра взрывается, что необходимо учитывать при ее хранении и транспортировке. Кроме того, может иметь место изменение кристаллической формы селитры (ее перекристаллизация) с увеличением объема, что приводит к разрушению тары.

Содержание азота **в карбамиде (мочевине)** составляет 46 %. Карбамид – концентрированное удобрение, применяется также в качестве подкормки для животных; кроме того, используется в производстве пластмасс (аминопластов), клеев, лаков, фармацевтических препаратов.

Карбамид невзрывоопасен, менее гигроскопичен и обладает меньшей окислительностью, чем аммиачная селитра.



В **сульфате аммония** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ содержание азота достигает 21 %. Получают сульфат аммония как побочный продукт коксохимических заводов и производств капролактама. Коксовый газ (содержание аммиака 1–1,5 %) пропускают через раствор серной кислоты в сатураторах или барботажных колоннах. При этом происходит следующая реакция:

Полученный раствор $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Q}$ аммония подвергается частичному или полному упариванию, в результате получают жидкое или сухое удобрение.

Сульфат аммония упаковывают в бумажные или джутовые мешки и перевозят любыми транспортными средствами.

Его не рекомендуется вносить в кислые подзолистые почвы, так как сульфатный остаток SO_4^{2-} постепенно накапливается и вызывает нежелательное их подкисление.



К жидким удобрениям относятся жидкий аммиак и аммиачная вода.

Жидкий аммиак – самое концентрированное азотное удобрение (82 % азота). Вследствие высокого давления паров его хранят и транспортируют в герметичной таре. Жидкие азотные удобрения необходимо вносить в почву на глубину не менее 10–12 см во избежание потерь аммиака.

Аммиачная вода – водный раствор аммиака (20 % азота). Давление паров аммиачной воды сравнительно невелико, поэтому ее перевозят в обычных цистернах.

Растения усваивают азот аммиака так же, как и азот твердых удобрений. Операции по внесению жидких удобрений требуют высокого уровня механизации. С завода жидкие удобрения доставляются в железнодорожных цистернах в пункты назначения, где перегружаются в хранилища; к месту потребления их доставляют в автоцистернах, из которых жидкость перекачивается под давлением в резервуары машин, предназначенных для внесения удобрений в почву.

Производство жидких удобрений имеет преимущества: отпадает необходимость их гранулирования, сушки, упаковки в тару, погрузки в ящики туковых сеялок и др.

Фосфорные удобрения

Фосфорные удобрения – природные фосфаты и продукты их переработки. Наиболее распространены суперфосфат простой, двойной и комплексные удобрения.

Различают *водорастворимые, усвояемые и нерастворимые* фосфаты.

- ❑ **Простой и двойной суперфосфат** – водорастворимые удобрения;
- ❑ **преципитат, томасшлак, термофосфат** – усвояемые (под действием почвенных кислот они переходят в водорастворимую форму и усваиваются растениями);
- ❑ **фосфориты, апатиты, костная мука** содержат трудноусвояемые растениями соли фосфора, которые в воде не растворяются, но при длительном нахождении в почве часть входящего в них фосфора усваивается растениями.

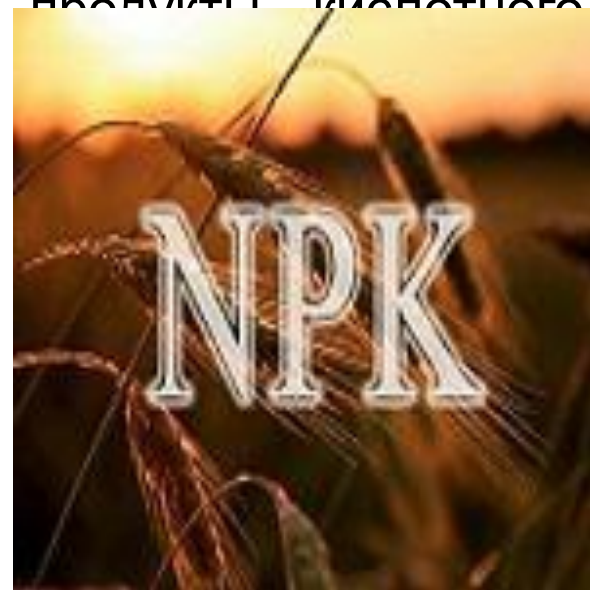
Кроме удобрений, промышленность выпускает кормовые фосфаты для подкормки сельскохозяйственных животных и птиц: обесфторенный фосфат, динатрийфосфат кормовой и др.

Сырьем для производства фосфорных удобрений, кормовых фосфатов, фосфорной кислоты и элементарного фосфора служат природные апатиты и фосфориты, отличающиеся по составу и происхождению.

В природных фосфатах соединения фосфора находятся в нерастворимой форме. Основной задачей производства является получение легкоусвояемых растениями фосфорных удобрений, которые можно вносить в любые почвы. Для этого необходимо перевести нерастворимые фосфорные соли в водорастворимые или легкоусвояемые соли, что осуществляется путем разложения природных фосфатов кислотами, щелочами, нагреванием (термической возгонкой фосфора). В общем объеме производства фосфорных удобрений 90 % составляют продукты кислотного разложения природных фосфатов.

Простой суперфосфат (14–21 % усвояемой формы P_2O_5) – продукт разложения фосфорита или апатита серной кислотой.

Двойной суперфосфат – концентрированное удобрение, получают его аналогично простому. Содержание усвояемой P_2O_5 в двойном суперфосфате – 40–55 %



Себестоимость получения двойного суперфосфата на 10–13 % выше, чем простого суперфосфата. Это превышение компенсируется экономией труда на его транспортировку, хранение и внесение в почву.

Упаковывают гранулированный двойной суперфосфат в водонепроницаемые мешки, транспортируют в крытых вагонах или автомобилях, хранят в закрытых сухих помещениях.

В себестоимости производства суперфосфата наибольшую долю (93 – 96 %) составляет стоимость сырья, как и в производстве всех минеральных удобрений. Себестоимость гранулированного двойного суперфосфата выше, чем порошкообразного. Однако гранулирование способствует значительному улучшению качества удобрений. Увеличение производства фосфорных удобрений осуществляется за счет выпуска сложных фосфорных удобрений –

аммофоса, нитрофоски, нитроаммофоски.

Расширение сырьевой базы возможно за счет разработки новых месторождений фосфоритов в Средней Азии и Сибири.



Калийные удобрения

Калийные удобрения – хлориды, сульфаты, карбонаты и другие соли калия. В общем объеме их производства около 90 % составляет **хлорид калия**, который получают из сильвинита ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) растворением и отдельной кристаллизацией, а также флотацией сильвинитовой руды.

Для некоторых культур (виноград, картофель, citrusовые) необходимы бесхлорные калийные удобрения: технический **сульфат калия** (не менее 48 % K_2O) и **калмагнезия** – смесь сульфатов калия и магния с пр



Расчет питательной ценности удобрений

Расчёт массовой доли в удобрениях

Азота - N

$$W = \frac{n \times Ar(N)}{Mr \text{ вещества}} \times 100\%$$

Оксида фосфора - P₂O₅

$$W = \frac{n \times Mr(P_2O_5)}{Mr \text{ вещества}} \times 100\%$$

Оксида калия - K₂O

$$W = \frac{n \times Mr(K_2O)}{Mr \text{ вещества}} \times 100\%$$

