

L'industrie des engrais

Résumé de la conférence faite par M. PAHLER,
Ingénieur du Secteur Engrais des Usines de Lorraine, C.d.F. Chimie
aux Journées d'Actualisation de la Chimie, à Strasbourg, le 3 juin 1971

A) GENERALITES

La famine de certains peuples du globe est un problème qui n'est pas prêt d'être résolu. La situation mondiale de l'alimentation est préoccupante, l'expansion est toujours inférieure à l'accroissement de la population. La population mondiale de l'an 2000 est estimée à 6,5 milliards d'habitants (3,5 milliards en 1967).

Cette situation est d'autant plus angoissante que les pays sous ou peu développés qui sont en pleine explosion démographique ont des sols souvent ingrats, et dont la mise en valeur nécessite souvent d'énormes investissements (irrigation ; drainage...).

A court terme, le moyen le plus efficace d'augmenter la production agricole, d'augmenter le rendement à l'hectare, réside certainement dans une utilisation massive et *rationnelle* des engrais chimiques. Utilisation rationnelle veut dire étudier les sols tels qu'ils sont (nature physique, pH, composition chimique) pour déterminer quels sont les éléments qui manquent. Choisir ensuite la culture la mieux appropriée et apporter artificiellement tout ce qui est naturellement en défaut ou absent.

Les besoins de la plante.

Trois éléments fertilisants ont un rôle déterminant :

- l'Azote,
- le Phosphore,
- le Potassium.

A ces éléments essentiels s'ajoutent les « oligoéléments », dont le rôle n'est pas moindre (pour éviter les carences — les maladies des plantes) mais qui sont utilisés à des doses relativement faibles. Il s'agit de Zn ; B ; Cu ; Mn ; Mo ; Fe. Ces derniers éléments jouent généralement un rôle de catalyseurs dans la synthèse de certaines substances organiques de la plante.

Les amendements en Ca et Mg sont également indispensables aux sols.

Les trois éléments essentiels (N, P, K) se trouvent à l'état naturel dans différents composés chimiques, mais ne sont pas généralement utilisables directement comme engrais.

Importance de la consommation d'engrais.

En 1967-68, la consommation mondiale représentait 55 millions de tonnes de principes fertilisants, soit plus de 300 millions de tonnes d'engrais valant probablement plus de 9 milliards de dollars.

Cette consommation augmente d'environ 10 % par an.

Notation d'un engrais.

Dans l'ordre, on indique toujours la teneur en N, P₂O₅, K₂O. Exemples : Un engrais 15.15.15 contient 15 % en poids d'azote, 15 % de P₂O₅ et 15 % de K₂O. (Ce n'est pas une méthode très rationnelle, car on ne considère pas de la même façon N d'une part, P et K d'autre part.)

Dans cette nomenclature, on aura par exemple :

NH ₄ NO ₃	: 35.0.0.	} Les valeurs sont arrondies. } Le dernier produit titre exactement un total de 100 % de principes fertilisants d'après la convention adoptée.
KNO ₃	: 14.0.46.	
NH ₄ H ₂ PO ₄	: 12.61.0.	
K ₂ PO ₄	: 0.33.66.	

Notion d'engrais simple, composé, complexe.

Simple : C'est un engrais qui ne contient qu'un seul élément fertilisant. Ex. :

NH ₄ NO ₃ ,	K ₂ SO ₄ ,	CaHPO ₄ ...
azoté simple	potassique simple	phosphaté simple

Composé : C'est un engrais qui contient plusieurs éléments fertilisants. Ex. :



ou un mélange d'engrais simples (bulk blending) :



Complexe : Ce sont des engrais binaires (N, P) ou ternaires (N, P, K) dont la fabrication résulte de la combinaison chimique de deux ou plusieurs éléments. Ex. :

En faisant réagir simultanément NH₃ sur un mélange d'acide nitrique et d'acide phosphorique, et en additionnant du KCl à la solution obtenue, on obtient un complexe contenant :



Consommation française (d'après « Informations Chimie » n° 79 de décembre 1969).

Engrais azotés

	1964-65	1968-69
Engrais composés et complexes	276 000 T _N	479 000 T _N
Engrais simples	572 000	766 000
TOTAL	848 000	1 245 000
dont :		
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,3 %	2,71 %
Na NO ₃	0,9 %	0,23 %
Ca (NO ₃) ₂	2,9 %	1,25 %
Cyanamide	0,3 %	0,25 %
Urée	2,2 %	2,48 %
Ammonitrates	54,3 %	48,16 %
Engrais solution	0,9 %	4,74 %
NH ₃ liquide	0,9 %	1,64 %

Engrais phosphatés

P₂O₅ sous forme de :

	1964-65	1968-69
Engrais composés et complexes	662 000 T	1 033 000 T
Engrais simples	607 000	582 000
TOTAL	1 269 000	1 615 000
dont :		
Superphosphate normal et enrichi	164 000	159 000
Produits concentrés (Supertriple)	47 000	33 000
Phosphates naturels moulus (Réno)	24 000	28 000
Scories Thomas	370 000	369 000

Engrais potassiques exprimés en tonnes de K₂O

Engrais simples	311 000	266 000
Engrais composés et complexes	660 000	947 000
TOTAL	971 000	1 213 000

B) FABRICATION DES ENGRAIS

1) Engrais azotés.

La matière première est l'azote de l'air, mais qui doit être transformé pour pouvoir être utilisé dans les engrais. En fait, on procède à la synthèse de NH_3 qui est le grand intermédiaire azoté.

AZOTE

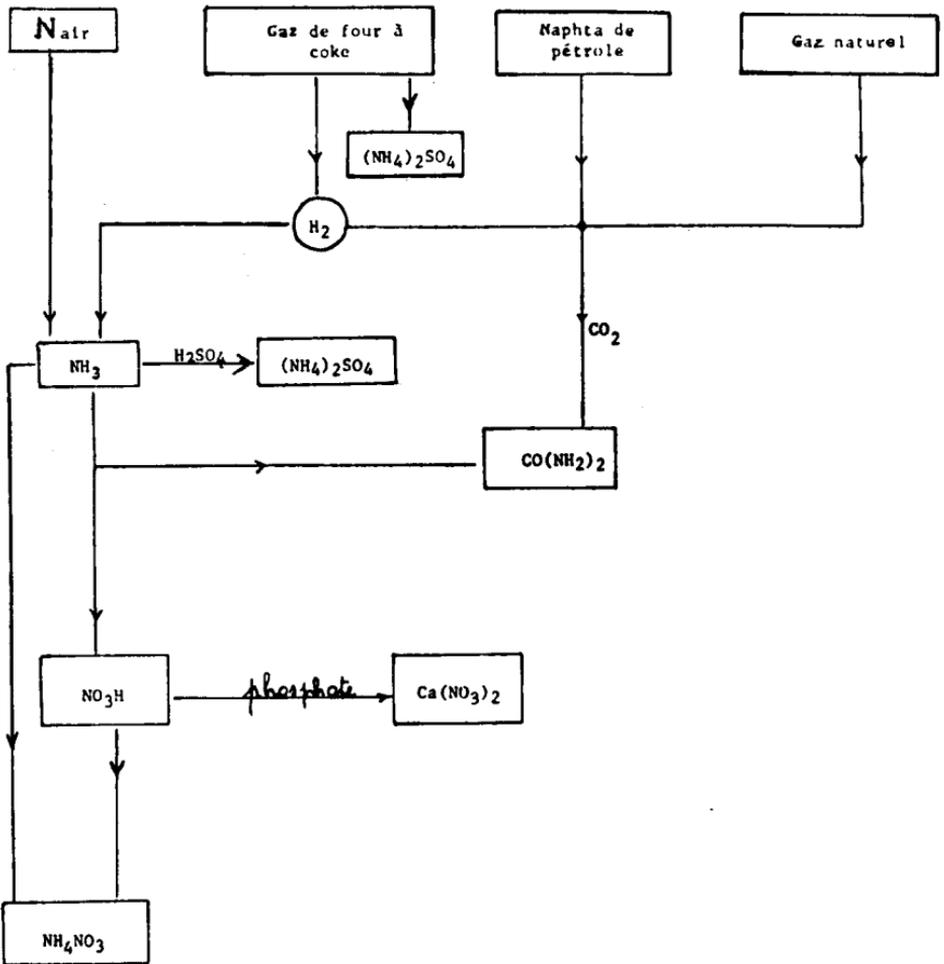
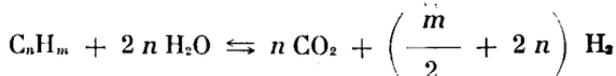
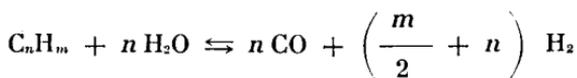


Fig. 1. — Engrais azotés simples.

Fabrication de NH₃.

Elle a énormément évolué ces dernières années, puisque les installations de 20 ou 50 T/jour du début du siècle sont remplacées par des unités de 1 000 ou même 1 500 T/j. Les sources d'hydrogène connaissent également une évolution, la source retenue étant toujours la moins coûteuse. Aussi on est passé du gaz de four à coke au pétrole (naphta : la fraction en C₆), l'avenir étant certainement au gaz naturel. Qu'il s'agisse de pétrole ou de gaz naturel, le principe de fabrication est le même: on procède à un reformage à la vapeur suivant les réactions :



La réaction se produit en phase gazeuse, sous pression, à température élevée, en présence de catalyseurs. A la sortie du four, le gaz contient un mélange de CO, CO₂, H₂ et un restant d'hydrocarbure CH₄.

Ce mélange passe dans un second four qui assure la post-combustion : l'oxygène de l'air brûle le méthane tout en apportant la quantité d'azote nécessaire à la synthèse ultérieure de NH₃. Le gaz sortant du four de postcombustion subit une conversion (400 - 500°C) en présence de catalyseurs à base de fer, puis à 200° - 250° de catalyseurs à base de cuivre.



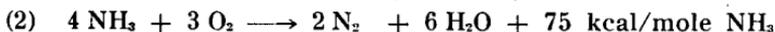
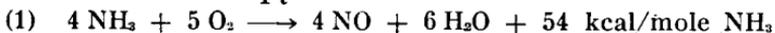
Le gaz renferme alors 15 à 20 % de CO₂ et 0,5 à 3 % de CO. La « décarbonatation » élimine CO₂, puis CO (poison des catalyseurs). Les traces de CO₂ restantes sont transformées en méthane (« méthanation »).

Le mélange N₂ + 3 H₂ est comprimé puis introduit dans le tube de synthèse.

Fabrication de NO₂H.

a) On procède à la combustion catalytique de NH₃ :

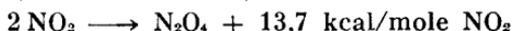
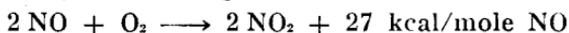
Pt



98 % de NH₃ sont oxydés suivant la réaction (1) qui détermine le rendement de la catalyse. Pour éviter (2), on joue sur : la température, le temps de contact, la surface de contact.

Après cette combustion, on récupère les calories et on refroidit les gaz nitreux pour condenser la vapeur d'eau.

b) Oxydation des gaz nitreux :



L'oxydation se fait sous pression (variable suivant les procédés) avec refroidissement pour favoriser les réactions dans le sens indiqué.

c) Absorption des gaz obtenus :



Réaction favorisée par la pression et le refroidissement.

La formation de NO nécessite une réoxydation en NO₂ qui est prévue dans la colonne d'absorption. Les gaz épuisés en NO₂ (ou presque : 0,07 à 0,15 % NO) sont rejetés dans l'atmosphère.

Fabrication de NO₂NH₄.

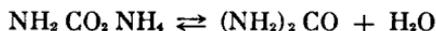
L'injection de NH₃ gazeux et de HNO₃ se fait dans un neutraliseur, les débits étant réglés automatiquement ainsi que le pH de la solution. La solution obtenue passe successivement dans un évaporateur concentrateur à thermosiphon puis dans des évaporateurs à faisceaux tubulaires. L'ensemble de la concentration est effectué sous vide. La solution obtenue (95 à 99 % suivant les procédés) est pulvérisée en haut d'une tour (prilling) où les gouttes cristallisent dans un courant d'air ascendant.

Fabrication de l'Urée.

L'urée est obtenue par réaction de NH₃ sur CO₂, le second étant actuellement un sous-produit de la fabrication du premier (voir plus haut).



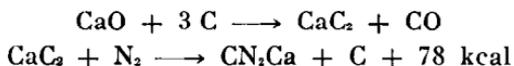
Cette réaction est rapide et se fait sous pression (150 - 200°C). La réaction de déshydratation est plus lente et incomplète



La décomposition du carbamate et de l'urée au stade de la concentration entraîne la formation de NH₃, d'où un système de recyclage des gaz et du carbamate assez complexe avec le risque de formation de biuret qui doit être éliminé (biuret : NH₂—CO—NH—CO—NH₂).

Le nitrate de calcium est un sous-produit de la fabrication des engrais complexes par attaque nitrique.

La cyanamide calcique (en voie d'abandon) se prépare suivant les réactions :



II) Engrais phosphatés.

Les produits de départ sont les phosphates naturels. En estimant que la concentration double tous les 15 ans, les réserves sont évaluées suffisantes pour 200 ans. Ces phosphates sont sous la forme d'apatites : $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, F_2Ca ou Cl_2Ca .

Les principaux producteurs sont :

Floride	40 %
Maroc	20 %
U.R.S.S.	20 %

puis d'autres pays d'Afrique, Israël, etc...

PHOSPHORE

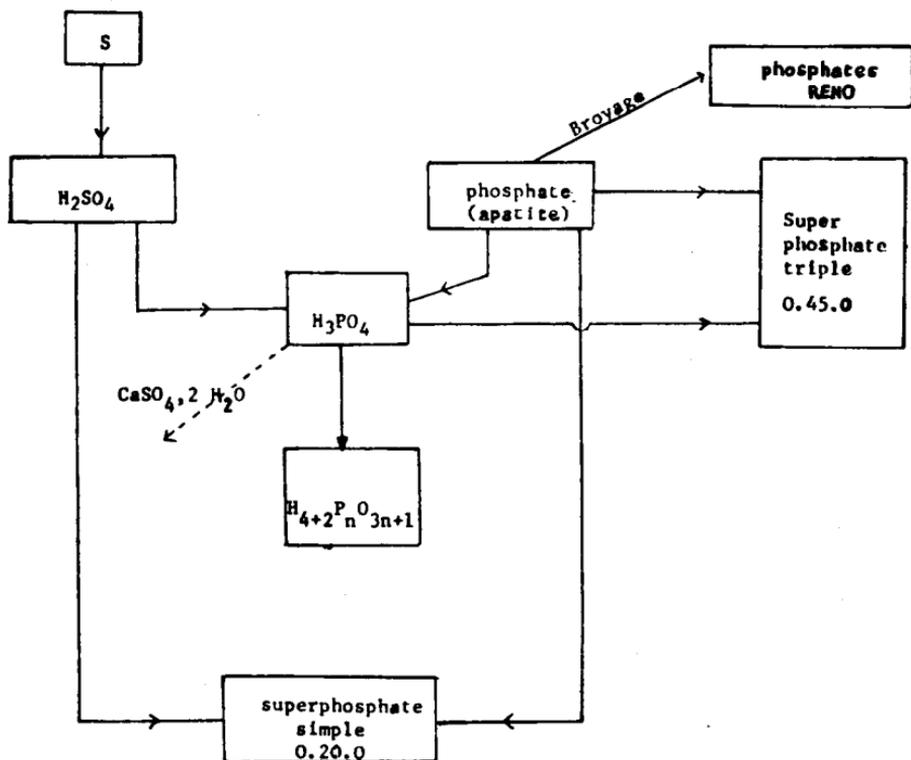


Fig. 2. — Engrais phosphatés simples.

L'ammoniac étant le grand intermédiaire dans l'industrie de l'azote, dans le cas du phosphore, ce sera l'acide orthophosphorique.

Deux procédés de fabrication de H_3PO_4 :

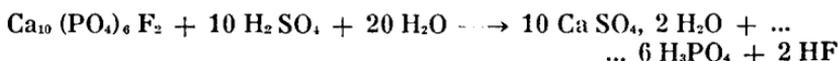
- voie sèche procédé thermique
- voie humide par l'intermédiaire de H_2SO_4

Procédé par voie thermique :

H_3PO_4 ainsi préparé est trop pur et actuellement trop coûteux pour la fabrication d'engrais. Il résulte de la réduction du phosphate naturel par le carbone (coke) dans un four électrique, puis oxydation du phosphore obtenu en P_2O_5 et hydratation en H_3PO_4 .

Procédé par voie humide ou acide phosphorique vert :

Le phosphate naturel est broyé puis attaqué par H_2SO_4 suivant la réaction :



Après filtrage du gypse et récupération du fluor sous différentes formes, on obtient un acide qui titre 30 à 32 % de P_2O_5 . Cet acide est concentré pour être commercialisé à un titre voisin de 52 à 54 % P_2O_5 .

L'acide superphosphorique : 70 à 76 % de P_2O_5 .

C'est un mélange d'acide orthophosphorique H_3PO_4 , pyro $H_4P_2O_7$ et polyphosphorique obtenu par concentration de l'acide phosphorique habituel.

Superphosphate simple :



Superphosphate « triple » :



Les scories Thomas :

Elles sont un sous-produit de la production de l'acier. Les fontes phosphoreuses sont introduites avec un mélange de chaux et de magnésie dans un convertisseur où est insufflé un violent courant d'air ou d'oxygène qui provoque une oxydation du phosphore qui se fixe sur la chaux et la magnésie. On obtient des scories qui surnagent sur l'acier.

Les scories Thomas apportent également Mg, Ca, Fe...

La production de l'acide phosphorique est essentiellement liée à celle du soufre. Or, le soufre devrait venir à manquer vers 1995. Il faudra alors trouver une autre méthode pour solubiliser P_2O_5 . Les procédés d'attaque à l'acide nitrique ou à l'acide chlorhydrique risquent alors d'être revalorisés.

III) Le potassium.

Les réserves énormes sont estimées à 120 millions de tonnes de K_2O . Les producteurs sont essentiellement le Canada, l'Allemagne (Stassfurt), l'Espagne, la Pologne, la France (Alsace).

Alors que le gisement alsacien est constitué de sylvinite ($KCl + NaCl$), celui de Stassfurt est beaucoup plus complexe : il est constitué de carnallite ($KCl, MgCl_2, 6 H_2O$), de polyhalite ($2 CaSO_4, MgSO_4, K_2SO_4, 2 H_2O$), de kieserite ($MgSO_4, H_2O$) et d'anhydrite ($CaSO_4$) sans oublier le sel gemme ($NaCl$).

L'industrie des engrais est consommatrice de KCl (surtout) et de K_2SO_4 , qui sont les deux matières premières essentielles de potassium.

C) TENDANCE ACTUELLE ET AVENIR DE LA FABRICATION DES ENGRAIS

Les besoins actuels se situent surtout dans les pays peu ou sous-développés. Quand on sait que le prix d'un engrais double entre la France et la Côte d'Ivoire, et quadruple pour la République Centrafricaine pour des raisons de prix de transport, il est certain que l'on cherche à faire des produits de plus en plus concentrés ou d'implanter des usines chez l'utilisateur. Il y a une dizaine d'années, un 10.10.10 était l'engrais complexe par excellence. Aujourd'hui c'est un 17.17.17 ; demain, ce sera un 20.20.20.

Plus l'engrais est riche, plus les matières premières doivent être élaborées. Parmi les engrais riches déjà commercialisés, on peut citer :

les phosphates mono et diammoniques, les polyphosphates d'ammonium, de calcium, le phosphate de potassium, etc...

D'autres produits encore plus riches sont à l'étude. Ex. :

le métaphosphate de potassium : KPO_3 : 0.60.40. (total 100)

la tétramide - imidophosphorique : 40.83.0. (total 123)

l'hexamide phosphonitrilique : 54.92.0. (total 146)

Bien que ces composés n'aient été obtenus jusqu'à maintenant qu'au prix de laborieuses synthèses, on étudie actuellement la possibilité de les préparer à partir de phosphore, d'ammoniac et d'air.

Les engrais liquides :

L'industrie des engrais qui est une industrie lourde cherche encore toujours à faire des granulés, produits commercialisés en sacs ou en vrac. Les frais de manutention sont énormes, aussi bien à l'usine que chez l'utilisateur. C'est un handicap

sérieux et les engrais liquides sont à ce point de vue bien plus commodes.

On prépare actuellement (et les U.S. sont bien plus avancés que nous dans ce domaine) des solutions aqueuses azotées limpides et des suspensions. La fabrication de solutions ternaires, vu la solubilité des sels formés, aboutit généralement à des précipitations qu'il faut maintenir en suspension pour être d'un maniement facile. C'est l'objet de toute une technique.

L'ammoniac anhydre :

Cette technique d'origine américaine prend de plus en plus d'importance. En 1966, le tiers de la consommation américaine d'azote était apportée directement en culture sous cette forme. Le prix de l'unité d'azote et les résultats agronomiques obtenus expliquent ce développement spectaculaire. L'application se fait à l'automne avec buses d'injection dans le sol.

L'activité bactérienne, qui procède à la nitrification de l'azote ammoniacal, est réduite dans un premier temps, mais elle se développe à nouveau par la suite. En France, la méthode n'est pas encore très employée.

Les engrais à action lente :

Les pertes d'azote dans le sol (lévigation) sont estimées à 40 % avec les engrais chimiques conventionnels dans les climats tempérés. Dans des conditions tropicales, ces pertes peuvent atteindre 70 à 80 %.

Pour réduire ces pertes, on a cherché à mettre au point des engrais à action lente, c'est-à-dire des engrais restant disponibles dans le sol pendant des périodes suffisamment longues et étant à la limite capables de libérer les principes fertilisants au moment où la plante en a le plus besoin.

On peut distinguer trois types d'engrais à action lente :

1) *Sources d'azote lentement soluble* (engrais organique).

— Les méthylènes urées.

Ce sont des condensats d'urée et de formaldéhyde qui contiennent environ 38 % d'azote insoluble mais lentement libérable. Ces produits, contrairement aux condensats utilisés dans les matières plastiques, se caractérisent par un rapport urée/formaldéhyde supérieur à 1 (environ 1,3), alors que ce rapport vaut 0,5 pour les plastiques.

— La C.D. urée.

C'est un produit de condensation de l'urée, de crotonylidène diurée et de crotonaldéhyde ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$) qui contient environ 25 % d'azote.

— Les triazines.

Ce sont des produits de réaction de l'urée et de l'ammoniac : mélamine, acide cyanurique et triisocyanurique, améline, amélide. Ils contiennent 32 à 70 % d'azote et ont une faible vitesse de nitrification au début.

— IBDU. (Isobutyridène - diurée).

Produit de condensation de l'urée et de l'isobutyraldéhyde (31 % d'azote).

— Oxamide.

La diamide de l'acide oxalique (32 % d'azote) peut être appliquée sans danger à forte concentration. La dimension des grains détermine la vitesse de libération de l'azote.

— Phosphates ammoniacs métalliques (Cu — Ca — Mn — Fe — Zn) : 6 à 9 % d'azote et 29 à 45 % de P_2O_5 .

2) Engrais enrobés ou encapsulés.

Les produits d'enrobage utilisés sont : l'asphalte, le soufre, le polythène, les polyuréthanes...

3) Utilisation d'inhibiteurs de nitrification.

On peut ralentir ou stopper la formation de nitrites (stade intermédiaire dans l'assimilation de l'azote) par différents produits :

- la 2 trichlorométhyl 6 pyridine (concentration dans les engrais : 0,05 à 20 ppm) ;
- la cyanoguanidine qui contient elle-même de l'azote à libération lente ;
- la dicyandiamide, etc...

Pour l'instant, tous ces produits sont chers et de développement limité. L'efficacité est souvent douteuse. En fait, il faut trouver des engrais qui libèrent les principes fertilisants au moment où la plante en a besoin, donc libération sous certaines conditions climatiques.
