ألمحاضرة ألثامنة صناعة وأنتاج ألأسمدة

ألمقدمة

يهتم الافراد والشعوب بالانتاج الزراعي لغرض تامين الغذاء مما يستوجب زيادة الانتاج و تحسين نوعيته, لذلك تزود التربة او الاراضي الزراعية بالعناصر الضرورية لنمو النباتات من خلال اضافة الاسمدة.

والأســمدة مواد تضاف للتربة من أجل مساعدة النباتات على النمو وألأنتاج الزراعي. تقسم الاسمدة الى نوعين رئيسيين و حسب مصادرها الى:

1- ألأسمدة الطبيعية اوما يسمى بالاسمدة العضوية وتشمل :

ا- الاسمدة الحيوانية والتي هي عبارة عن روث و مخلفات الحيوانات و ما ينتج عن مجازر اللحوم و ألصناعات الغذائية.

ب- السماد الاخضر وهو عبارة عن المخلفات النباتية بعد حرثها و قلبها في التربة.

2- ألأسمدة المصنعة او ما يسمى بالاسمدة غير العضوية , وهي تلك المواد التي يدخل الانسان في تصنيعها لتشمل الاسمدة النيتروجينية و الفوسفاتية و ألأسمدة ألمركبة حيث تتركز فيها العناصر الغذائية للنبات من نيتروجين و فسفور وبوتاسيوم.

النباتات و التربة :

تحتوي التربة على العديد من المركبات و العناصر الكيميائية التي تعتبر الغذاء الرئيس للنباتات و تختلف نوعية و نسب هذه المحتويات باختلاف طبيعة الارض. العناصر الاساسية التي تحتاج اليها النباتات للنمو والانتاج الزراعي هي النيتروجين و الفسفور بالدرجه ألأساس و الكبريت بدرجة اقل، لذلك تسمى المواد التي توفر هذه العناصر تسمى بالاسمدة الاساسية.

وبالرغم من الحاجة الضئيلة للنبات الى عناصر النيتروجين او الفسفور والكبريت فان نقصانها يؤدي الى تاثير سلبي على النباتات فمثلا نقصان عنصر النيتروجين يؤدي الى اصفرار النبات و نقصان الفسفور يؤدي الى قلة الانتاج او صغر حجم المنتوج، مما يستوجب توفير هذه المواد في التربة و اضافة الاسمدة الكيميائية.

صناعة ألأسمدة ألنيتروجينية:

ولذا سنركز في هذا الفصل على صناعة الاسمدة الكيميائية النتروجينية ألتي تتميز بصورة عامة بسهولة تصنيعها و التعامل معها فضلا عن أهميتها الكبيرة في زيادة

ألأنتاج و زيادة النمو الخضري للنباتات، حيث توفر عنصر النيتروجين بنسبة كبيرة، و سرعة وسهولة ا نتشارها في التربة و عدم وجود تاثير على طبيعة التربة من حيث زيادة القاعدية او الحامضية او ملوحة التربة.

و من اهم أنوا هذه الاسمدة المستخدمة سماد اليوريا و املاح كبريتات و نترات الامونيوم التي تصنع جميعها من غاز ألأمونيا و لاتحتاج الى رؤوس أموال كبيرة و لها سوق و اسعة لأهميتها في الانتاج الزراعي .

تصنع الاسمدة النيتروجينية بعدة طرق اهمها :

* الطريقة المباشرة من غاز ألأمونيا: تعبتر هذه الطريقة من افضل الطرائق لأنتاج الاسمدة النيتروجينية حيث يدخل غاز الامونيا المادة ألأساسية في صناعتها، وينتج غاز الامونيا بألطريقة ألتي مر ذكرها في ألمحاضرة ألسابقة. و من أهم انواع هذه ألأسمدة وأكثرها شيوعا و استخداما وهي اليوريا.

صناعة اليوريا :

هي احدى الصناعات البتروكيمياوية المهمة ألتي يعتمد عليها الانتاج الزراعي بصورة رئيسية و تدخل كعنصر مهم في تأمين الغذاء. و تقوم صناعة الاسمدة بالدرجة الاساس على توفر النفط أو الغاز الطبيعي بأعتباره المصدر الاساس لأنتاج ألهيدروجين الذي يتفاعل مع غاز النتروجين لأنتاج ألأمونيا التي تكون المادة ألأولية لتصنيع السماد النتروجيني و أهمها أليوريا.

اليوريا مركب كيميائي صيغته الجزيئية NH_2CONH_2 يحتوي على 45% نيتروجين في تركيبه. و يصنع بطريقة باساروف (Basarov) و ذلك من خلال **عدة مراحل**:

ألأولى: تفاعل الامونيا مع ثنائي اوكسيد الكاربون في اوعية خاصة داخل مفاعل يسمى (مفاعل اليوريا) مصممة لتفاعل الغازات بحيث تسمح لها بالتماس والتصادم في اكبر مساحة، حيث تتكون مادة وسطية هي كاربميت الامونيوم (Ammonium Carbamate)

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_4COONH_2$$

و يجري التفاعل عندما تكون المواد المتفاعلة (غازي ألأمونيا وثنائي أوكسيد ألكاربون) في حالتهما السائلة مما يستوجب تسليط ضغط بدرجة عالية لكي يكون كافي لتسييلهما وضمان سير التفاعل بصورة تامه. و لذلك فان التفاعل يجري تحت

الضغط العالي (180-200جو) مع التسخين الى درجة حرارة واطئه نسبيا تصل الى 190-210 مْ و تغذية للمواد الاولية بمقدار 2.8 كغم \ساعة وبنسبة مزيج مكون من (1:3.5) امونيا: ثنائي اوكسيد الكاربون.

يلي ذلك ألمرحلة ألثانية: تتحلل كاربميت الامونيوم (Ammonium Carbamate) الى الماء و يوريا (تحلل عكسي) في نفس المفاعل عند درجة حرارة (200) مْ كما في ألمعادلة.

$$NH_2COONH_{4(s)} \leftrightharpoons CO(NH_2)_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ان تفاعل ثنائي اوكسيد الكاربون مع الامونيا تفاعل تام بينما تفاعل او تجزئة الكارباميت تفاعل انعكاسي (reversible) حيث يبقى جزء من كاربميت الامونيوم حوالي 50% غير متجزء.

و لكون التفاعل ألأخير تفاعل عكسي تتحلل الكارباميت الى يوريا بنسبه تصل الى 50% و الباقي يتحلل الى مكوناته (ثنائي اوكسيد الكاربون و أمونيا) حيث تجري عملية تدويرها مع ثنائي اوكسيد الكاربون و ألأمونيا المتبقية غير المتفاعله من تفاعل سابق و مفاعلتها مرة ثانية وضمان عدم خسارتها.

$$NH2\ COONH4 \rightarrow 2\ NH3 + CO2$$

ألمرحلة ألثالثة: سحب محلول اليوريا الناتج و يضخ الى برج التبخير حيث يبخر الماء تحت الضغط المخلخل لزيادة تركيز اليوريا لتخرج على شكل محلول مركز.

ألمرحلة ألرابعة: يسحب محلول اليوريا ألمركز ويرش على شكل رذاذ من اعلى برج تجفيف اليوريا و يصطدم بتيار هواء ساخن يدفع من اسفل البرج حيث يتبخر الماء وتتحول قطرات محلول اليوريا على شكل حبيبات صغيرة يتم نقلها الى القسم التعئبة والتسويق.

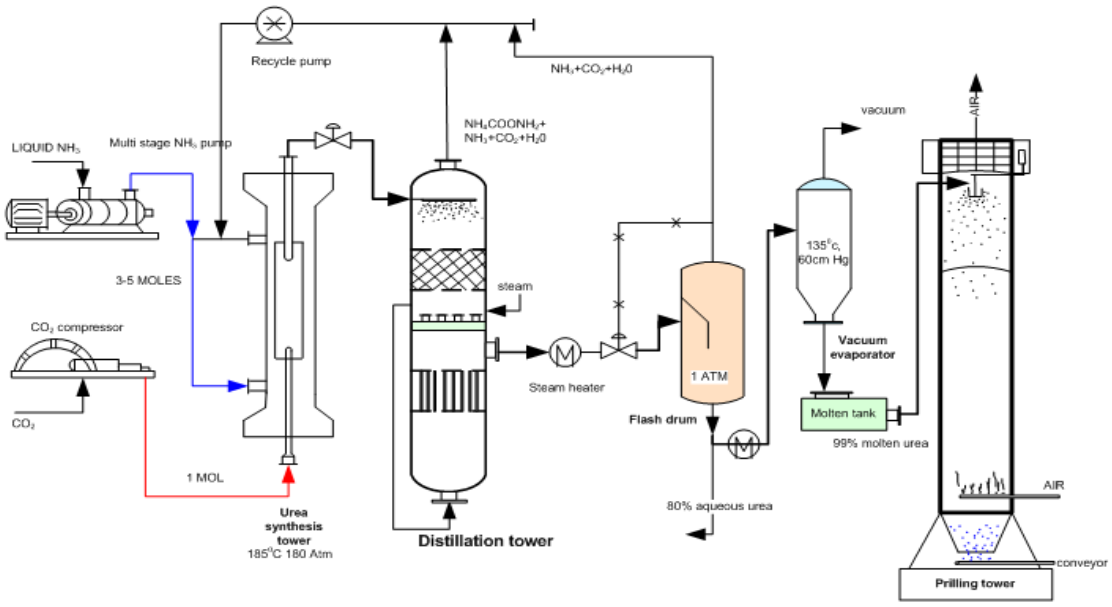
وهنالك ثلاث مسالك تكنولوجية لصناعة و أنتاج سماد اليوريا كما ياتي :

الطريقة اللاتدويرية: وهي طريقة يتم من خلالها سحب الامونيا غير المتفاعلة أو ألناتجة من تحلل ألكاربميت وتحويلها الى املاح نترات او كبريتات و كاربونات الامونيوم او محلول ألأمونيا(هيدروكسيد ألأمونيوم NH4OH).

طريقة التدوير الجزئي: و في هذه الطريقة يتم تدوير جزء من الامونيا غير المتفاعلة أو ألناتجة من تحلل ألكاربميت الى مفاعل أليوريا اما الجزء الاخر يحول الى محلول الامونيا (هيدروكسيد ألأمونيوم NH4OH) أو أملاح أمونيوم أخرى.

طريقة التدوير التام: و هي الطريقة المتبعة من قبل الشركة العامة لصناعة الاسمدة في العراق حيث يتم فيها اعادة تدوير كاملة لجميع المواد غير المتفاعلة أو الناتجة من التحلل و تحويلها الى يوريا.

والشكل يوضح مخطط للعملية ألأنتاجية



برج ألتجفيف برج التقطير مفاعل اليوريا المواد ألأولية

خواص اليوريا :

يتميز سماد اليوريا بخصائص يجعله ألأكثر أستعمالا في العالم حيث يتميز

* بأحتوائه على نسبة عالية من النيتروجين تقدرب 45%

*وسهولة ذوبانه في الماء و انتشاره ونفاذه في التربة مما يضمن امتصاصه في المنطقة الجذرية للنبات .

* ويعزى سبب ذلك الى عدم حامضية او قاعدية اليوريا و خلوها من المواد غير العضوية

* طبيعة حبيباته تسهل رشه باليد او بالألات.

الظروف المؤثرة على ألعمليات ألأصناعية لانتاج اليوريا :

التفاعل لابد ان يجري تحت الضغط الكافي لتسييل الغازين .

NH3 + CO2 → NH2 COONH4

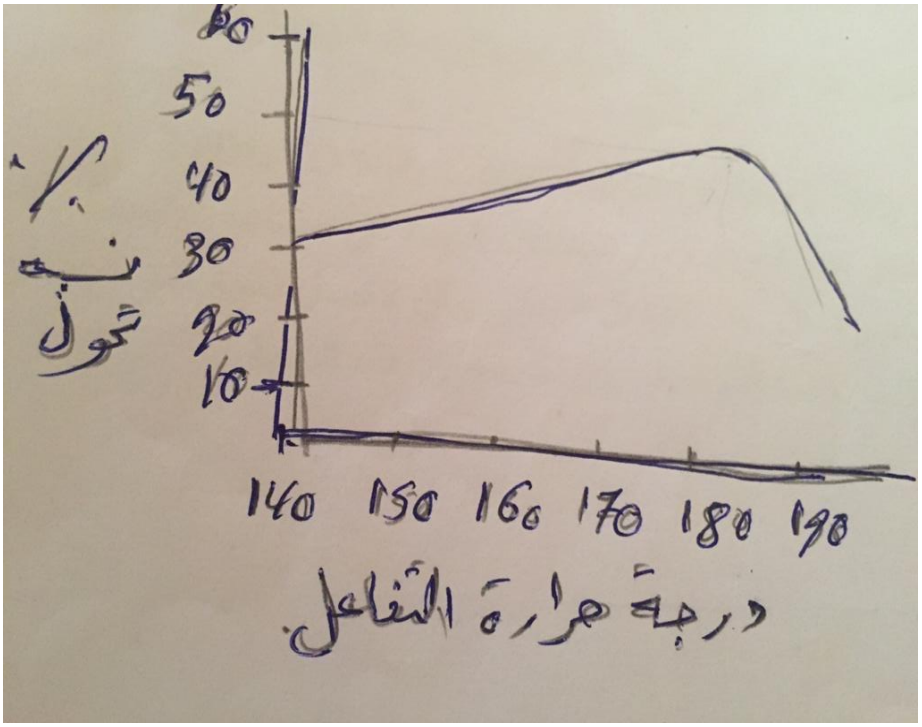
نسبة المزيج 1:3.5 حيث NH3 =3.5 و CO2 = 1

ويجري ألتفاعل بأزدياد درجة الحرارة الى ان يصل الى تفاعل تام وقد لوحظ بأن معدل ألتحول ألى كاربميت الامونيوم يصل الى نهايته العظمى عند (190 -180°c).

أما من ناحية الضغط فقد لوحظ بأن زيادة الضغط تؤثر بشكل عام على الزيادة دون الوصول الى نهاية عظمى و بذلك وجد بأن انسب الضغوط المستعملة هي 200جو

وعليه تكون انسب الظروف التشغيلية هي 190° c و 200 atm. مع تغذية (سرعة مرور المواد المتفاعلة) مقدرة بـ 2.8 كغم / ساعة.

والشكل البياني يبين تأثير درجة الحرارة و الضغط على تحول المواد الاولية الى يوريا.



كما توجد عوامل اخرى مثل كمية الماء المتكونة والتي يجب سحبها بأستمرار يساعد على زيادة سرعة التفاعل الثاني.

ألمشاكل ألصناعية لأنتاج أليوريا

***ألتأكل**: يعد التآ كل من أهم ألمشاكل المستعصية التي تواجه صناعة أليوريا خصوصا في مضخات التدوير بسبب تأثير محلولي ألأمونيا و كارباميت الامونيوم ألقاعديين، لذلك تصنع وحدات التدوير من سبائك خاصة من الحديد الصلب – كروم ويستخدم معادن Ti او Zr او Ag لاغراض تبطين المفاعلات ومنع الصدأ .

***اما المشكلة الثانية** في انتاج اليوريا فهي تكون البايوريت (Biuret) وهوناتج ثانوي يتكون من تكثيف جزيئتين من اليوريا خلال عملية التبخير كما في المعادلة

$$2\ NH_2\ CO\ NH_2 \rightarrow NH_2CONHCONH_2 + NH_3$$

لذلك يجب السيطرة في أختيار ظروف تشغيلية مسيطر عليها لمنع هذا التكثيف

السيطرة النوعية :

***قياس نسبة العناصر** : النتروجين 46% و كاربون 20% و لأاوكسجين 26% و ألهيدروجين 7%

***قياس كمية البايوريت Biuret**

تتم قياس نسبة ألناتج ألثانوي ألبايوريت و يجب ان لاتصل الى اكثر من 0.5% ويستخدم محلول فهلنك لتعيين هذه النسبة.

صناعة أملاح ألأمونيوم:للأطلاع

2- نترات الامونيوم Ammonium Nitrate

نترات الامونيوم مركب كيميائي صيغته الجزيئية NH_4NO_3 يحتوي على نسبة نيتروجين تصل الى 34% وينتج هذا السماد من تفاعل غاز الامونيا مع حامض النتريك المخفف كما في المعادلة:

$$NH_3 + HNO_3 \text{ --------} \square\ NH_4NO_3$$

وتصنع نترات الامونيوم بطريقة (ستيجل Stegel) التجارية التي تتضمن مرحلتين الاولى, عملية الحصول على حامض النتريك باكسدة جزء من الامونيا كما في المعادلات التالية :

$$NH_3 + 5O_2 \text{ -----} \square\ 4NO + 6H_2O_4$$

$$NO + O_2 \text{ -------} \square\ 2NO_{22}$$

$$NO_2 + H_2O \text{ ----} \square\ 2HNO_3 + NO_3$$

اما المرحلة الثانية فتتضمن تفاعل الجزء الاخر من الامونيا مع حامض النتريك و ذلك من خلال ادخال كل من الامونيا المسخنة و الحامض المسخن الى مفاعل التعادل الذي يحتوي على حلقات تساعد على عملية مزج المواد المتفاعلة لنحصل بعد ذلك على محلول نترات الامونيوم الذي يجفف بعملية التصادم تيارات الهواء في غرفة التبريد حيث يضخ محلول نترات الامونيوم من اعلى غرفة التبريد ليصدم بتيار هواء من الاسفل لنحصل على حبيبات صغيرة الحجم من نترات الامونيوم .
ويمكن استخدام هذا السماد مباشرة بعد اذابته في الماء .

-3كبريتات الامونيوم Ammonium sulfate

مركب كيميائي صيغته الجزيئية (NH4)2SO4 يحتوي على 21% نسية نيتروجين و 23% كبريت. ويصنع هذا السماد بعدة طرق اهمها تلك المتبعة في الشركة العامة لصناعة الاسمدة و المتضمنة تفاعل غاز الامونيا مع حامض الكبريتيك كما في المعادلة الاتية :

NH3 + H2SO4 -------□ (NH4)2SO42

و تتم عملية التصنيع بادخال غاز الامونيا من اسفل برج المفاعل مع تيار من بخار الماء وبنسبة 1\20 بينما يضخ حامض الكبريتيك بتركيز 75% من اعلى ألبرج حيث يخرج خليط التفاعل بقوة دفع المادتين. كما ان التفاعل يتطلب حرارة عالية يستفاد منها في تبخير الماء الموجود مع حامض الكبريتيك او بخار الماء المتكثف. تفصل كبريتات الامونيوم بعد تجفيفها بالهواء الساخن لتنقل الى مرحلة التعبئة، و تستعمل في الاراضي القلوية بسبب تاثيرها الحامضي على التربة و من ميزاتها انها تتثبت بالتربة بالتبادل الايوني (Ion Exchange).

الاسمدة الفوسفاتية : للأطلاع فقط

تعتبر مركبات الفسفور من العناصر الغذائية الرئيسية للنباتات حيث يساعد الفسفور على سرعة نضج النبات، ويجعلها غنية بالبروتينات.
يتوفر عنصر الفسفور في القشرة الارضية بنسبة تصل الى 12% و يتواجد في الصخور المسماة بالصخور الفوسفاتية وعلى شكل الاباتايت الفلوري Ca10(PO4)6F2 و الاباتايت الكلوري Ca10(PO4)6Cl2 و التي تتميز بقابلية ذوبانها الواطئة في الماء و لذلك تعالج هذه الخامات بالحوامض المعدنية لتحويلها الى الحالة المغذية للنباتات .
وتنتشر خامات الفسفور في المنطقة الغربية من العراق و بالتحديد منطقة عكاشات كما تتوفر في الدول العربية (الاردن, المغرب, تونس, والجزائر) وتعتبر خامات الفسفور المصدر الرئيسي لصناعة الاسمدة الفوسفاتية و

انتاج عنصر الفسفور الذي يدخل في صناعات عديدة . وقد أزداد ألاهتمام بصناعة ألاسمدة الفوسفاتية عالميا حيث كان الانتاج العالمي 9 مليون طن عام 1960 ليصبح 45 مليون طن عام 2013.