الفصل الثانى

صناعة الاسمدة الكيماوية

الاسمدة عبارة عن مواد تحتوى على عنصر او عناصر ضرورية لتغذية النبات ونموه . هذه المواد تضاف إلى التربة فى صورة سهلة لكى يحصل عليها النبات ويحتاج النبات إلى العناصر الضرورية الآتية من التربة :

النتروجين ـ الفوسفور ـ البوتاسيوم ـ الكالسيوم ـ المغنسيوم ـ الكبريت ـ الحديد ـ المنجنيز ـ النحاس ـ هذا بجانب مكونات النبات نفسه وهى الايدروجين والكربون والاكسجين والماء .

واهم هذه العناصر هي النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم . فالنتروجين احد المكونات الاساسية للبروتينات فى النبات ولذلك فالنتروجين من العناصر الاساسية لنمو النبات .

ويؤثر الفوسفور فى نمو الجذور وفى انقسام الخلايا ـ وللبوتاسيوم دور فعال فى العمليات المختلفة التى تحدث داخل النبات من تكون البروتينات وتكون السكر والنشا .

ويمكن تقسيم الاسمدة تبعاً لعناصرها الكيماوية على اساس صفاتها الطبيعية وعلى اساس سرعة انتشارها .

ويضم التقسيم الاول الاسمدة النتروجيه والفوسفوريه والبوتاسيوميه ويضم التقسيم الثانى اسمدة تجعل التربه متماسكة واسمدة تفتح التربه . ويضم التقسيم الثالث اسمدة سهلة للنبات الحصول عليها واسمدة قابلة للذوبان في الماء واسمدة منشطه للتربه واسمدة تتفاعل مع التربه واسمدة ثابته .

أولا ـ الاسمدة النتروجية

تشمل هذه الاسمدة ما يلى :

١ ـ نترات الصوديوم ص ﴿ ا$_{٣}$ $Ns\,NO_{8}$.

توجد صخور الكاليس فى شيلى وتسمى ملح البارود ومنها تصدر إلى معظم أقطار العالم وتحتوى النترات الجيدة على ٩٥٪ نترات الصوديوم والباقى شوائب أو تحتوى على ١٥ر٦٪ من النتروجين .

ولما كانت هذه الرواسب الطبيعية لا تكفى استهلاك العالم فأمكن تحضير هذه النترات صناعيا من النتروجين الجوى باتحاده بالايدروجين لتكوين النوشادر ثم أكسدة هذه الأخيرة إلى حامض نتريك ومعادلة الاخير بالصودا الكاوية ثم تبخير المحلول وتركه ليتبلور .

٢ ـ نترات الكالسيوم كا (﴿ ا$_{٣}$)$_{٢}$ $Ca\,(NO_{8})_{2}$

وتصنع من حامض النتريك المصنوع من غاز النوشادر وهذا الاخير نحصل عليه من نتروجين الهواء وتحتوى على ١٥ر٥٪ نتروجين أو تحضير من حامض النتريك المصنوع من نتروجين واكسجين الهواء .

ونترات الكالسيوم من مشتقات حامض النتريك ويتم بتعادل حامض النتريك مع الحجر الجيرى المطحون .

كا ﴿ ا$_{٣}$ + ٢ يد ﴿ ا$_{٣}$ = كا (﴿ ا$_{٣}$)$_{٢}$ + ﴿ ا$_{٢}$ + ٢ يد ا + حرارة

الوزن الجزئى ١ر١٦٤ والكثافة ٢٠° م ٢ر٣٦

الذوبان فى درجة الصفر ١٠٢ جرام فى ١٠٠ جرام ماء

الذوبان فى درجة ١٠٠° م ٣٦٤ جرام فى ١٠٠ جرام ماء

درجة الانصهار ٧ر٥٥٥° م ونسبة النتروجين ١٥ر٥٪

٣ ـ نترات النوشادر (ن يد٤) ن ا٣ NH_4NO_3

ويمكن صناعتها من غاز النوشادر وحامض النتريك ويحتوى على٣٥٪ من نتروجين ويستعمل كسماد بخلطه بكربونات الكالسيوم (حجرجيرى) ويحتوى على ١٥ر٥٪ نتروجين فى نترات النوشادر الجيرى . ومعادلة التحضير كالآتى:

يد ن ا٣ + ن يد٣ = ن يد٤ ن ا٣ + حرارة

ونترات الامونيوم يتميع ولذلك يوضع في أوعية مقاومة للرطوبة

الوزن الجزئى ٨٠ر٠٥ الكثافة ٢٠°م ٧٢٥ر٠

الذوبان في درجة الصفر ١١٨ جرام فى ١٠٠ جرام ماء

الذوبان فى درجة ١٠٠°م ٨٤٣ جرام فى ١٠٠ جرام ماء

درجة الانصهار ١٧٠ر٤°م نسبة النتروجين ٣٥٪

٤ ـ كبريتات النوشادر (ن يد٤)٢ كب ا٤ $(NH_4)_2SO_4$

وتحضير من إذابة النوشادر في الماء وتعادل إيدروكسيد النوشادر الناتج بحامض الكبريتيك مكونا كبريتات النوشادر وبها حوالى ٢١٪ نتروجين .

٢ ن يد٣ + يد٢ كب ا٤ ← (ن يد٤)٢ كب ا٤

٥ ـ اليوريا Urea

وتصنع من النوشادر حسب المعادلة

ك ا٢ + ٢ ن يد٣ ← ن يد٢ ك ا ن يد٢ + يد٢ ا

وبها نسبه عالية من النتروجين

الوزن الجزئى ٦٠ر٠٦ الكثافة ٢٠°م ١ر٣٣٥

درجة الانصهار ١٣٢ر٧°م نسبة النتروجين ٤٦ر٦٪

ومشتقات اليوريا

ا ـ مثل ميثلين ثنائى اليوريا methylene diurea وذلك بتفاعل يوريا مع الفورمالدهيد .

$$٢\ ن\ يد_{٢}\ ك\ ا\ ن\ يد_{٢} + ك\ يد_{٢}\ ا = ن\ يد_{٢}\ ك\ ا\ ن\ يد\ ك\ يد_{٢}\ ن\ يد\ ك\ ا\ ن\ يد_{٢} + يد_{٢}\ ا$$

يوريا فورمالدهين

ويحتوى على ٣٥٪ ن فى حالة غير ذائبة ولكن فى صورة سهلة

ب ـ فوسفات اليوريا وذلك باضافة اليوريا إلى فوسفات ثنائى الامونيوم

٦ ـ الاسمدة النتروجينية السائلة Iiquid N trogen Fertilizer

مثل النوشادر السائل

ويحتوى على ٨٢٫٣٪ ن

٧ ـ الاسمدة المركبة النتروجينية Compound Nitrogen Feritizer

مثل النترو فوسفات ـ فوسفات الامونيوم .

وقبل التكلم عن صناعة الاسمدة النتروجية فى مصر يجدر بنا أن نعرف طرق تحضير الغـــازات الصناعية كالايدروجين والاكسجين والنتروجين والنوشادر ثم تحضير حامض النتريك ثم تحويل هذا الاخير إلى مركبات نتروجينية صالحة للنبات يمكنه أن يستفيد منها مثل النترات .

الغازات الصناعية

الايدروجين (يد٢) H_2 Hydrogen

تحضيره :

فى الصناعة أو تحضيره تجاريا أو بكميات كبيرة .

١ ـ التحليل الكهربائى للماء :

من المعروف أن الماء النقى موصل ردىء للكهرباء . ولو جعلنا حامضيا أو قلويا أو أذيب فيه بعض الاملاح فانه يتحلل كهربائيا بسرعة و يتصاعد الايدروجين على المهبط (القطب السالب) والاكسجين على المصعد (القطب الموجب) نظريا بنسبة ٢ حجم ايدروجين : ١ حجم أكسجين .

مثال (١) : حامض الكبريتيك يد٢ كب ا٤ .

لو وضعنا محلول مائى يحتوى على ١٠ ٪ حامض كبريتيك فى بطارية بها أقطاب من البلاتين ووصلنا تيار كهربائى لا يقل عن ١و٧ فولت تصاعد الايدروجين على المهبط كتحليل أولى كما يتضح بعد .

١٠ ٪ ٢ يد٢ كب ا٤ : $2H_2SO_4$

↓ ↓

٢ يد٢ ↓ المهبط ٢ كب ا٤ $2SO_4$ تحليل اولى

$2H_2$ + المصعد

↑ ا٢ + ٢ يد٢ كب ا٤ ← ٢ يد٢ ا

$2HO_2 \rightarrow H_2SO_4 + O_2$

مثال (٢) : يتحلل أيدرو كسيد الصوديوم إلى ص + ، أ يد — ويتجه أيون الصوديوم نحو المهبط (القطب السالب) حيث يتفاعل مع المـاء مكوناً أيدرو كسيد الصوديوم وأيدروجين ـ وعند المصعد (القطب الموجب) تتحد أيونات الايدرو كسيد مكونة الماء والاكسجين فى الحـالة الذرية التى تتحـد بعضها مكونة جزيئات الاكسجين .

2Na OH ٢ ص ا يد ٢٠ ٪

↓ ↑

2 Na ٢ ص تحليل اولى ٢ ا يد 2 (OH) ٢

\+ ↓

يد٢ ا المهبط تحليل ثانوى مصعد ا٢ ← ا + يد٢ ا

↑ ٢ ص ا يد + يد٢ ← ٢ $H_2 O + O \rightarrow O_2$ ↑

$H_2 + 2 Na OH$

وكما هو واضح فان تحليل المحاليل المخففة للاحماض والقلويات ينتج فى النهاية الايدروجين والاكسجين . ويمكن القول ان العملية هى تحليل كهربائى للماء إذ ان الحامض او القلوى الذى تحلل تكون مرة اخرى والناتج هو مكونات الماء من وسط التفاعل . ويكون الايدروجين الناتج من التحليـل الكهربائى لمحلول حامض الكبريتيك فى الماء على درجة كبيرة من النقاوة.

إن الاسس التى بنيت عليها هذه الطريقة هى نفسها التى تبنى عليها لتحضيره فى الصناعة . ويضاف عادة أيدرو كسيد الصوديوم أو أيدرو كسيد البوتاسيوم إلى الماء النقى . وهناك أنواع مختلفة للبطاريات (Cells) المستعملة فى تحضـــير الايدروجين صناعياً . وفيما يلى الغرض من تصميم هذه البطاريات.

١ – فصل غاز الايدروجين عن غاز الا كسجين .

٢ – منع صدأ الاقطاب

٣ – الاستفادة بأغلب التيار المستخدم .

ويجب أن يكون الماء المستعمل في هذه البطاريات نقياً للأسباب الآتية :

١ – الشوائب من الكلوريدات غير مرغوب فيها لأنها تؤدى إلي صدأ المصعد وتآكله:

٢ – تترسب أى شوائب موجودةمن الحديد فى الماءالمستعمل وتكونطبقة على الحواجزتجعلها تعملعمل للمهبط وتكون النتيجة أن يخلطغازالاكسجين الناتج بغاز الايدروجين.

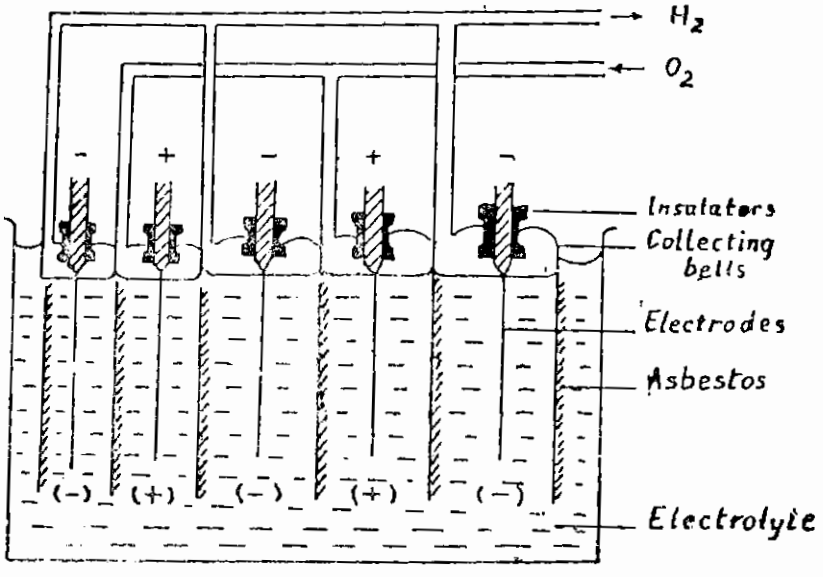
وتصنع الاقطاب المستعملة لهذا الغرض عادة من الصلب الطرى mild steel ويغطى المصعد وفى بعض الاحيان المهبط بطبقة من النيكل وذلك للحد من حدوث الصدأ .

واهم انواع البطاريات المستعملة هى :

١ – البطاريات احادية الاقطاب : Unipolar cells

وهى نوعين عادة ، إما مفتوحة او مغلقة .

٢ ـ البطاريات ثنائية الاقطاب : Bipolar cells



شكل (١١)

مثال : للبطاريات أحادية الاقطاب المفتوحة أو بطارية نول (knowl) **أو البطارية التى على شكل جرس** شكل (١١)

في هذه البطارية تعلق عدة اقطاب متوازية موضوعة في وعاء بها ماء مقطر نقى (خال من الكلوريدات والحديد) مضافا اليه ايدروكسيد الصوديوم وليس حامض الكبريتيك لأن الاخير يجعل الاقطاب تتآكل إذ انها مصنوعة من الحديد وتكون الاقطاب موجبة وسالبة على التوالى وعلى كل قطب مركب جرس على شكل غطاء لتجميع الغازات الصاعدة وبهذه الطريقة نجد ان هناك مخلوط غازى من الايدروجين والاكسجين . ولمنع هذا توضع حواجز او فواصل من الاسبستوس معلقه حول قاعدة الجرس لفصل الاقطاب عن بعضها كما هو مبين بالشكل .

ولتحضير كميات كبيرة من غاز الايدروجين تستعمل عدة بطاريات وتوصل الاجراس الموضوعة فوق الاقطاب الموجبة بأنبوبه رئيسية لتجمع غاز الأكسجين فى حين ان تلك التى فوق الأقطاب السالبة متصلة كلها بأنبوبة رئيسية اخرى لتجمع الايدروجين.

وتكون درجة نقاوة الغاز الناتج عادة كما يلى :

بدء ٩٩٫١ — ٩٩٫٨ ٪

أو ٩٨٫٥ — ٩٩٫٠ ٪

ولا يحتوى الايدروجين عادة إلا على مقادير صغيرة من الاكسجين الذى يمكن تنقيته بامرار الغاز على حرير صخرى مبلتن مسخن لدرجة حرارة معتدلة ويخرج غاز الاكسجين على شكل نتاج ثانوى فى هذه الطريقة .غاز الايدروجين الناتج فى هذه العملية بهذه النقاوة الكبيرة تجعله صالحاً عمليا لجميع الاستعمالات الخاصة بالايدروجين.

٢ ـ طريقة اختزال بخار بالكربون او طريقة الحصول على الايدروجين من غاز الماء بأستخدام عامل مساعد (طريقة بوش Bosh)

يتم هذا التفاعل على مرحلتين :

1. $C + H_2O \xrightarrow{500 - 600^\circ C} CO + H_2$ (water gas) غاز الماء

2. $CO + H_2O \xrightarrow{400 - 500^\circ C} CO_2 + H_2$

عندما يمر بخار الماء على كربون ساخن أو فحم الكوك (يختزل الكربون بخار الماء إلى ايدروجين ويتأكسد هو إلى اول اكسيد الكربون (يتكون مخلوط

من غاز الايدروجين وأول أكسيد الكربون (غازى الماء) وعندما يمر غازالماء وبخار الماء تحت ضغط على عامل مساعد (أكسيدالحديديك محتوياً على منشطات مثل : أكسيد الكروم وفائدته أنه يزيد من نشاط العامل المساعد) تتكون كميات مضاعفة من الايدروجين :

وفى هذه الطريقة تكون الشوائب هى .

١ ـ ثانى اكسيد الكربون (كأ٢) .

٢ ـ أول أكسيد الكربون (كأ) .

٣ ـ بخار الماء (يد٢أ) .

وللحصول على أيدروجين نقى يجب التخلص منه من تلك الشوائب وتستخدم فى ذلك الطرق الآتية :

بالنسبة إلى :

١ ـ ثانى اكسيد الكربون ـ يتخلص منه بامرار الغازات الناتجة فى الماء تحت ضغط من ١٠ ـ ١٠٠ ضغط جوى حيث يذوب ثانى أكسيد الكربون .

٢ ـ أول أكسيدالكربون ـ يتخلص منه بامرار الغازات الناتجةفى محلول كلوريد النحاسوز النشادرى حسب المعادلة .

$$Cu_2Cl_2 + CO \longrightarrow CuI_2Cl_2CO\,2H_2O$$

colourless crystals

٣ ـ بخار الماء ـ يتخلص منه بالتبريد .

وتستخدم هذه الطريقة لتحضير الايدروجين اللازم لإنتاج غاز النوشادر

بطريقة التركيب .

٣ ـ امرار بخار الماء على الحديد الساخن (طريقة لين Lane) :

يمرر بخار الماء على خام الحديد الموجود فى بوادق عمودية فى أفران خاصة تسخن إلى درجة حرارة مابين ٦٥٠ ـ ٩٠٠ م بواسطة غاز المولد فيكون اكسيد الحديد والايدروجين ، ويختزل اكسيد الحديد المتكون مرة أخرى بواسطة غاز الماء (الذى يتكون بامرار البخار على كربون ساخن) حسب المعادلات الآتيه :

اختزال Reduction $Fe_3O_4 + 4\ C = 3\ Fe + 4CO_2$

$Fe_3O_4 + 4\ H_2 + 3\ Fe + 4H_2O$

تبخير Steaming $3\ Fe + 4\ H_2O = F_2O_4 + 4\ H_2$

فى المعادلات السابقة نرى أنه أولا يحول الكربون إلى غاز الماء وهذا الغاز يستعمل لاختزال اكسيد الحديد الذى يكون عادة على شكل خام أسفنجى فى درجة حرارة مابين ٥٥٠م ـ ٧٥٠م لمدة ٢٠ دقيقة ثم يوقف امرار الغاز المختزل (عملية الاختزال) ثم يمر البخار على الحديد لمدة ١٠ دقائق وتكون النتيجة اكسدة الحديد وتصاعد غاز الايدروجين وتكون هاتين العمليتين متواليتين ويمرر بينهما تيار من الهواء الساخن لمدة ثوان .

ويحتوى الايدروجين المتكون بهذه الطريقة على شوائب مثل كبريتون الايدروجين ـــ اول اكسيد الكربون (كا)ـــ ثانى اكسيد الكربون(ك ا٢) النتروجين (ن٢) .

وتتكون مركبات الكبريت نظرا لوجودها فى الغاز المختزل الذى يتحول بالتالى الى كبريتور الايدروجين اثناء عملية التبخير ثم يخرج مع الأيدروجين

المتكون .

ويوجد الكربون في هذه العملية كنتيجة لتحلل اول اكسيد الكربون الموجود في الغاز المختزل الى كربون وثانى اكسيد الكربون حسب المعادلة:

$$2\ CO \longrightarrow CO_2 + C$$

$$\text{٢ك أ} \xrightarrow[\text{اكسيد الجديد}]{\text{عامل مساعد}} \text{ك أ}_٢ + \text{ك}$$

ولذلك كما قلنا بعد عملية التبخير يمرر هواء ساخن لمدة بضع ثوان لكى يحرق الكربون والكبريت .

ولتنقية غاز الايدروجين تستخدم في ذلك الطرق الأتية :

بالنسبة إلى :

١ — ثانى اكسيد الكربون (ك ا$_٢$) ، كبريتور الايدروجين (يد$_٢$ كب) يتخلص من هذين الغازين بامرار الايدروجين البارد في محلول ايدروكسيد الصوديوم .

٢ — أول أكسيد الكربون (ك أ) ـ يحول هذا الغاز إلى مركبات أيدروكربونية (ك يد$_٤$) بامرار الغاز على عامل مساعد وهو النيكل فى درجة حرارة بين ٢٥٠ ـ ٣٠٠ م .

٤ - استخلاص الايدروجين من الغازات الصناعية بواسطة الاسالة الجزئية : (طريقة لند Linde)

يحتوى غاز الماء على كميات كبيرة من غاز الايدروجين الذى يمكن فصله باسالتها

بالطرق الطبيعية ـ يغلى الأيدروجين في درجة حرارة أقل من أول أكسيد الكربون بحوالى ٨٠° م وعلى ذلك يمكن فصله من أول أكسيد الكربون بالاسالة حيث يتحول أول اكسيد الكربون إلى سائل ويظل الأيدروجين غازا

٥ ـ تكون غاز الايدروجين كنتاج ثانوى :

فى التحليل الكهربائى لكلوريدالصوديوم (ص كل) لصناعه أيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) يخرج الأيدروجين كنتاج ثانوى في العملية ويمكن استخلاصه واستعماله حسب المعادلات الآتية :

$$NaCl \rightleftarrows Na + Cl^-$$

$$2Na + H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow \text{ cathode}$$

وتستعمل هذه الطريقة فى تحضير الايدروجين المستعمل فى تحضير غاز النوشادر .

٦ ـ تفاعل السليكون مع أيدروكسيدالصوديوم كما فى المعادلات الآتية :

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$$

٧ ـ تفاعل أيدريد الكالسيوم مع الماء حسب المعادلة الآتيه :

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$$

الأكسيجين (أ٢) Oxygen O_2

تحضيره فى الصناعة :

١ ـ طريقة برين : Brins method

كانت تستعمل هذه الطريقة قبل تحضيره بطريقة الهواء السائل وتتلخص

فى تحويل أكسيد الباريوم الى فوق أكسيد الباريوم بتأثير اكسجين الهواء ثم تحويل فوق اكسيد الباريوم وأكسجين حسب المعادلات الآتية :

$$2\,Ba\,O + O_2 \longrightarrow 2\,Ba\,O_2$$
$$2\,Ba\,O_2 \longrightarrow 2\,Ba\,O + O_2$$

وبدلا من إجراء هذه العملية بالطريقة السابقة يكـــون من المستحسن تثبيت درجة الحرارة عند حوالى ٧٠٠م وتجعل التفاعل يحدث بتغيير الضغـط بالطريقه الآتية :

$$2\,Ba\,O + O_2 \xrightarrow[700\,C]{2\ atmosphers} 2\,Ba\,O_2$$
$$2\,Ba\,O_2 \xrightarrow[700^{\circ}C]{1/20\ atmosphers} 2\,Ba\,O + O_2$$

أما الآن فهذه الطريقة غير مستعملة .

٢ - التقطير الجزئى للهواء السائل (الطريقة الطبيعية) :

Fractional distillation ot liquid air (physical method)

يمكن تحويل الهواء إلى ســائل أزرق باهت بطريقة التبريد والضغـــط واستعمل لند (Linde) طريقة تمدد الهواء من فتحة ضيقة . يمرر الهواء تحت ضغـط ٢٠٠ جوى (بعد التخلص من ثانى اكسيد الكربون بامراره عـــلى أيدروكسيد البوتاسيوم والجير وكذلك بخار الماء بالتبريد) في أنابيب نحاسية لولبيه ويسمح له بأن يتمدد من فتحة ضيقة . ثم يمرر فى أنابيب تحيط بالأولى وفائدة هذا هو تبريد الهواء الداخل . وبتكرار هذه العمليه بالتوالى تحـدث إسالة الهـواء ويقطر الهواء تقطيرا جزئيـا حيث يقطـــر النتروجين تاركا الأكسجين السائل

يغلى الأكسجين السائل فى درجة حرارة ـ ١٨٣° ويغلى النتروجين السائل فى درجة حرارة أقل من الاكسجين أى فى درجة ـ ١٩٤° . فلو غلى مخلوط من هذين السائلين الذى نطلق عليه الهواء السائل فى درجه حرارة ـ ١٩٠° فان الغازات التى تتصاعد أولا تكون غنية بالنتروجين اكثر من الأكسجين لأن درجة الحرارة المذكورة تكون اعلى من درجه غليان النتروجين واقل من درجه غليان الاكسجين وعلى ذلك فالسائل المتبقى يكون غنيا بالاكسوجين وبتكرار هذه العملية على هذا الاساس نحصل على اكسجين نقى .

كذلك لوسمح للهواء لكى يسيل ببطىء فان غاز الاكسجين هو الذى يسيل اولا تاركا غاز النتروجين فى الحالة الغازيه :

ويضغط غاز الاكسجين عادة فى اسطوانات من الصلب ويباع فى الاسواق

٣) **التحليل الكهربائى** : Electrolysis of water

يحضر غاز الأكسجين كناتج ثانوى بطريقة التحليل الكهربائى للماء للحصول على غاز الأيدروجين كما ذكرنا سابقا فى تحضير غاز الإيدروجين .

النتروجين : (ن٢) Nitrogen (N_2)

تحضيره فى الصناعة :

فى جميع الحالات يكون المصدر الرئيسى هو الهواء الجوى .

١ ـ التقطير الجزيئى للهواء السوائل كما ذكرنا سابقا فى تحضير الأكسجين.

٢ ـ باسالة الهواة باستعمال درجة حرارة كافية فقط لإسالة الأكسجين ويبقى النتروجين فى الحالة الغازية .

النوشادر (نيدم) Amnonia (NH_3)

تحضير النتروجين فى الصناعة :

١ ـ طريقة التركيب (طريقة هابر) حسب المعادلة الآتية :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + heat$$

1 vol. + 3 vol = 2 vols

وبتطبيق قانون لاشاتلييه Le Chatelier على مثل هذا التفاعل نجد أنه يمكن مساعدة تكوين النوشادر بالآتى :

١ ـ زيادة الضغط لان التفاعل مصحوب بانخفاض فى الحجم لان ٤ حجوم من غازى النتروجين والايدروجين الداخلة فى التفاعل نتجت عنها ٢ حجم من غاز النوشادر .

٢ ـ انخفاض درجة الحرارة لان تكون غاز النوشادر مصحوب بارتفاع فى درجة الحرارة .

تتلخص الطريقة بأن يمرر الغاز تحت ضغط ٢٠٠ ضغط جوى ودرجة الحرارة حوالى ٥٠٠° على عامل مساعد . ويعتبر العامل المساعد عادة من الاسرار الصناعية . ويستعمل مسحوق صلب الكروم والفانديوم — أو مخلوط الحديد ومعدن المولبدينوم والحديد مع قليل من المغنسيوم وأكسيد الالومنيوم .

وبعد مرور الغاز فى حجرات التفاعل المحتوية على العامل المساعد فان غاز النوشادر (١٧٪)المتكون يفصل من المخلوط إما بالامتصاص فى الماء أو الإسالة . ويؤخذ الايدروجين المستعمل فى هذه الحالة من تحضيره بطريقة بوش أو بالتحليل الكهربائى للماء أو غاز الماء .

ويؤخذ النتروجين المستعمل فى هذه الطريقة من تحضيره من إسالة الهواء .

٢ ـ كنتاج ثانوى أثناء عملية التقطير الاتلافى للفحم :

يحتوى السائل القلوى المتكون على أملاح النوشادر وغاز النوشادر ـ يعامل أولا ببخار الماء ليطرد غاز النوشادر الحر وتتحلل أملاح النوشادر الناتجة من حامض ضعيف مثل حامض الكربونيك بدفع ويعامل الباقى مع لبن الجير وتكون النتيجة غاز النوشادر . ويمرر هذا الغاز فى الماء ليكون محلول النوشادر أو يمرر فى حامض الكبريتيك أو الكلوردريك ليكون كبريتات أو كلوريد النوشادر وهذا أكثر أملاح النوشادر إنتشاراً .

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

ثم تركز كبريتات الامونيوم الخام وتتبلور وتستعمل كسماد .

٣ ـ طريقة السيناميد :

يحضر كربيد الكالسيوم كالمادة اللازم لهذه الطريقة بتسخين مخلوط من الجير الحى وفحم الكوك فى درجة حرارة حوالى ٣٠٠٠°م حسب المعادلة الآتية :

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO - heat$$

ويسخن كربيد الكالسيوم بالكهرباء لمدة تتراوح بين ٢٤ ـ ٤٨ ساعة لحوالى

١٠٠٠°م تقريبا ثم يمرر غاز النتروجين تحت ضغط وينتج سيناميد الكالسيوم حسب المعادلة الآتية :

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

وبهذه الطريقة نحصل على مخلوط من سيناميد الكالسيوم والكربون يسمى هذا المخلوط نتروليم (Nitrolime) ويباع هذا الناتج كما هو ويستعمل كسماد .

يتحلل سيناميد الكالسيوم بالماء مكونا غاز النوشادر ولذلك فهو مصدر من مصادر النوشادر ولذلك استعمل كسماد عند وضعه فى التربة لذوبان النوشادر الناتجة فى الماء والصالحة لتغذية النبات لاحتوائه على عنصر النتروجين .

وفى الصناعة تتم هذه العملية ببخار الماء تحت ضغط ٣ ـ ٤ جوى فى أجهزة الضغط (Autoclave) حسب المعادلة :

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_2 + 2NH_3$$

٤ ـ طريقة نتريد الألومنيوم :

وتتلخص فى تسخين اكسيد الألومنيوم مع الكربون فى وجود النتروجين مكونا نتريد الألومنيوم وعند معاملة النتريد بالماء يخرج غاز النوشادر .

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

يتكون أيدروكسيد الالومنيوم الذى يمكن استعماله مرة أخرى أو تسخينه لكى نحصل على أكسيد الالومنيوم وهذا الأخير يمكن إستعماله فى إستخلاص معدن الألومنيوم .

حامض النيتريك

Nitric Acid (HNO_3) (يد ن أ ٣)

تحضيره فى الصناعة :

١ — من نترات الصوديوم (ملح شيلى) ص ن أ٣ تتم العمليه فى بوادق من الحديد لأن الحديد لاتتأثر ببخار حامض النتريك — هذه البوادق على شكل قدور عميقة فى أفران خاصة من أعلاها تمر ماسورة متصلة بعـــدة مكثفات مصنوعة من الفخار التى تبرد من الخارج بالماء والأبخرة الحمراء الداكنة التى لاتتكثف تمرر من برج يتساقط أعلاه حامض النتريك المخفف وبهـذا تذوب هذه الغازات في الحامض المخفف ويتركز الحامض .

ويتبقى في البواتق مخلوط من كبريتات الصوديوم وكبريتات الصوديوم الحامضية حسب المعادلات الآتية :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

$$NaHSO^4 + NaNO_2 = Na_2SO^4 + HNO_3$$

ويحتاج التفاعل الثانى إلى درجة حرارة مرتفعة والجزء المتبقى فى البوادق ويسمى تجاريا (بكعكة النتر) (Nitre cake) ويستعمل فى تحضير حامض الكلوروذريك من الملح .

التنقية : وتكون الشوائب عادة فى الحامض التجارى ما يلى ،

$$NO_2 — H_2SO^4 — Na_2SO^4 - FeSO_4 - Cl_2 - I_2 — N_2O$$

وللتلخص منها تتبع الطرق الآتية :

١ ـ ن أ$_{٢}$: الناتج من تحلل الحامض ويتلخص منه بامرار تيار من ثانى اكسيد الكربون والهواء فى الحامض .

٢ ـ يد$_{٣}$ كب أ$_{٤}$ ـ ص$_{٢}$ كب أ$_{٤}$ ـ الناتجة من البوداق ويتلخص من هؤلاء بتكرير عماية التقطير حيث تبقى هذه الشوائب .

٣ ـ مركبات الكلور واليود الموجودة كشوائب فى ملح شيلى المستعمل ويتلخص منها بتكرار عملية التقطير تخرج هذه المركبات اولا وتتطاير .

٤ ـ يد$_{٣}$ أ : ويتلخص منه بواسطة تكرار عملية التقطير فوق حامض الكبريتيك الموكز .

٢ ـ من الهواء الجوى : طريقة القوس الكهربائى ويمكن تمثيل التفاعل كما يلى :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO - heat$$

هذا التفاعل عكسى ومصحوب بانخفاض فى درجة الحرارة وبتطبيق قاعدة لاتشاتليه نجد أن الحرارة تساعد على تكوين هذا الأكسيد بكميات كبيرة ولكن لاتأثير للضغط على مثل هذا التفاعل لأنه لايوجد أى تغيير في الحجوم الداخلة فى التفاعل والخارجة منه كما يلى :

١ حجم نتروجين + ١ حجم اكسيجين = ٢ حجم اكسيد النتريك وللحصول على اكبر كمية ممكنة من الغاز يستعمل القوس الكهربائى الذى يعطى درجة حرارة فوق ٣٠٠٠°م ولكن الصعوبة هو ان التفاعل عكسى ولذلك

يستعمل التبريد السريع للتغلب على هذه الصعوبه . وتحدث تغييرات هامة اثناء عملية التبريد فنجد مثلا تحت درجة ٦٠٠°م يتحد أكسيد النتريك (ن أ) والأكسيجين مكونا فوق أكسيد النتروجين كما فى المعادلة :

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

$$\text{٢ ن أ} + \text{أ}_٢ \xrightarrow{\text{٦٠٠°م}} \text{٢ ن أ}_٢$$

ويكتمل هذا التفاعل قبل درجة ١٠٠°م — ويمر فوق اكسيد النتروجين في سلسلة من الأبراج الذى يتساقط من أعلاها رشاش من الماء ويتكون حامض النتريك حسب المعادلة :

$$NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

وتمتص الآثار الباقية من فوق أكسيد النتروجين في أبراج يتساقط منها أيدروكسيد الصوديوم ويتكون نتريت ونترات الصوديوم :

$$2NaOH + 2NO_2 = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

ويستعمل الحامض كما هو بعد تبخيره أو عادة يعامل مع أيدركسيد الكالسيوم (لبن الجير) مكونا نترات الكالسيوم الذى يستعمل كسماد تحت اسم ملح البارود النرويجى (Norwegian Salt Peter)

$$\text{كا (أيد)}_٢ + \text{يدن أ}_٣ = \text{كا (ن أ}_٣ \text{)}_٢ + \text{٢ يد}_٢\text{ أ}$$

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

والذى يباع فى السوق في الحقيقة هو نترات الكالسيوم القاعدية المائية

$$\text{كا (ن أ}_٣ \text{)}_٢ \cdot \text{كا أ} \cdot ٠ \qquad Ca(NO_3)_2 \cdot CaO$$

٣ ـ من غاز النوشادر : أو أكسدة النوشادر بفعل العامل المساعد يحترق غاز النوشادر الساخن فى الاكسجين مكونا النتروجين وبخار الماء .

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

ومن جهة أخرى لو مر مخلوط من غاز النوشادر والاكسجين فى أنبوبة ساخنة تحتوى على البلاتين فان غاز النوشادر يؤكسد إلى أكسيد النتريك حسب المعادلة وهو اساس تحويل غاز النوشادر الى حامض النتريك:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4No + 6H_2O + heat$$

فلو امررنا مخلوط من حجم واحد من غاز النوشادر مع ٩ حجوم من هواء نقى خال من الاتربة فى محلول يسخن بالكهرباء لدرجة حرارة من ٧٥٠ـ٩٠٠°م . وهذا المحلول يحتوى على عدة طبقات من شبكة البلاتين كعامل مساعد .

وبما ان هذا التفاعل طارد للحرارة اى مصحوب بارتفاع فى درجة الحرارة فان التفاعل بعد وقت قصير يسير اتومانيكيا ثم يمرر اكسيد النتريك (نا) المتكون فى ابراج الاكسدة الذى فيها يؤكسد الهواء الموجود اكسيد النتريك إلى فوق اكسيد النتروجين الذى يمتص فى الماء وفى هـــذه الطريقة تؤكسد حوالى ٩٠٪ من غاز النوشادر .

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

ويمكن الحصـــول على نترات الامونيوم كمسحوق ابيض بامرار غاز النوشادر والهواء فى الغاز من ابراج الاكسدة كما فى المعادلة .

$$2NO_2 + O_2 + 2H_2O + 4NH_3 = 4NH_4NO_3$$

طرق تثبيت الازت الجوى :

غاز النتروجين لايذوب بكمية كافية فى المياه التى تمتصها النبـــاتات ولذلك يشترط ان تكون هذه المواد المستعملة قابلة للذوبان تحت الماء حتى يتغذى بها النبات وأكثر هذه المواد هى النترات التى تحضر من نتروجين الجـو بالطرق الآتية :

١ ـ تحضير نترات الكالسيوم من النتروجين وأكسجين الهواء . . (انظر تحضير حامض النتريك) .

٢ ـ تحضير النوشادر باتحاد النتروجين والإيدروجين (انظـــر تحضير حامض النتريك) نترات الكالسيوم ونترات الأمونيوم .

٣ ـ تحضير السينـاميد من النتروجين والجير . . . (أنظر تحضير غاز النوشادر) .

صخور الفوسفـات

يمكن تقسيم المنتجات المتفرعة من صخور الفوسفات إلى خمسة أقسام :

١ ـ الاسمدة الفوسفاتية

٢ ـ حامض الفوسفوريك

٣ ـ عنصر الفوسفور

٤ ـ أملاح الفوسفات

٥ ـ بعض مركبات الفوسفور غير السابقة (مع الأكسجين والكبريت والكلور) .

أولا ـ الأسمدة الفوسفاتية

يشمل عدة منتجات بعضها يحتوى على عنصر واحد والأخرى يشمل عنصرين والثالث يحتوى على ثلاثة عناصر .

أولا : أسمدة تحتوى على عنصر واحد .

١ ـ السوبر فوسفات العادية ونسبة فو$_2$أ$_5$	٢٠ ٪
٢ ـ صخور الفوسفات الخالية من الفلورين	٣٠ ٪
٣ ـ فوسفات ثنائى الكالسيوم	٤١ ٪
٤ ـ سوبر فوسفات المركزة	٤٨ ٪
٥ ـ ميتا فوسفات الكالسيوم	٦٠ ٪

ثانيا : اسمدة تحتوى على عنصرين	فو$_2$أ$_5$ ٪	ن$_2$ ٪	بو$_2$أ ٪
١ ـ فوسفات اليوريا	٤٤ر٨	١٧ر٩	—
٢ ـ فوسفات احادى الأمونيوم	٦٠	١	—
٣ ـ فوسفات ثنائى الامونيوم	٥٣ر٨	١١ر٢	—
٤ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم	٥٢	—	٢٤
٥ ـ ميتا فوسفات البوتاسيوم	٦٠	—	٤٠

ثالثا : اسمدة تحتوى على ثلاثة عناصر فو٢ ا٥ ٪ ن٢ ٪ بو٢ ا٥ ٪

١ ـ اموفوسلكا	٣٠–٢٤	١٢–١٠	١٢–١٠
٢ ـ نتروفوسكا	١٦ر٥–١١	١٧ر٥–١٥	٢٦–٢٢
٣ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم والامونيوم	٥٦ر٥	٥ر٦	١٨ر٧

الاسمدة إلى تنتج من صخور الفوسفات يمكن تقسيمهم حسب الذوبان في الماء او السترات إلى

أولا : فوسفات تذوب فى الماء مثل :

١ ـ السوبر فوسفات العادية .
٢ ـ السوبر فوسفات المركزة .
٣ ـ فوسفات احادى الامونيوم .
٤ ـ فوسفات ثنائى الامونيوم .
٥ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم .
٦ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم والامونيوم .
٧ ـ الاسمدة السائلة .

ثانيا : فوسفات تذوب في السترات إلى :

١ ـ ميتا فوسفات الكالسيوم .
٢ ـ ميتا فوسفات البوتاسيوم .
٣ ـ صخور الفوسفات الخالية من الفلورين أو المحروقة .
٤ ـ فوسفات ثنائى الكالسيوم .

ثالثا : فوسفات لاتذوب فى السترات :

١ ـ صخور الفوسفات المطحونة ناعما .

أولا : فوسفات تذوب فى الماء مثل .

١ ـ السوبر فوسفات العادية

Normal, ordinary single superphosphate

وذلك بتفاعل فوسفات الكالسيوم مع حامض الكبريتيك

كا١٠ (فو ا٤)٦ فل٢ + ٧ ىد٢ كب ا٤ + ٣ ىد٢ ا ← ٣ كا ىد٤ (فو ا٤)٢ . ىد٢ ا

+ ٧ كا كب ا٤ + ٢ ىد قل

$$Ca_{10}(Po_4)_6 F_2 + 7 H_2 So_4 + 3 H_2 o \longrightarrow$$

$$3 Ca H_4 (Po_4)_3 . H_2 o + 7 Ca So_4 + 2 H F$$

٢ ـ السوبر فوسفات المركزة

تفاعل فوسفات الكالسيوم مع حامض الفوسفوريك

كا١٠ (فو ا٤)٦ فل٢ + ١٤ ىد٣ فو ا٤ + ١٠ ىد٢ ا ←

١٠ كا ىد٤ (فو ا٤)٢ . ىد٢ ا + ٢ ىد قل

٣ ـ فوسفات احادى الأمونيوم

ن ىد٣ + ىد٣ فو ا٤ ← ن ىد٤ فو ا٤

٤ ـ فوسفات ثنائى الأمونيوم

٢ ن ىد٣ + ىد٣ فو ا٤ ← (ن ىد٤)٢ ىد فو ا٤

٥ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم

بو كل + ٢ ىد٣ فو ا٤ ← بو ىد٢ فو ا٤ + ىد٣ فو ا٤ + ىد كل

٦ ـ فوسفات احادى البوتاسيوم والأمونيوم

بو كل + ٢ بدم فو ا٤ + ن بدم ← بو بدم فو ا٤ + ن بد٤ بدم فو ا٤

+ بد كل

٧ ـ الاسمدة السائلة

ثانيا : الاسمدة التى تذوب فى السترات

١ ـ ميتا فوسفات الكالسيوم

كا١٠ (فو ا٤)٦ كل٢ + ٧ فو٢ ا٥ + بد٢ ا ←

١٠ كا (فو ا٣)٢ + ٢ بد فل

٢ ـ ميتا فوسفات البوتاسيوم

فو٢ ا٥ + ٤ بو كل + ٢ بدم ا ←

٤ بو فو ا٣ + بد كل

٣ ـ صخور الفوسفات المحروقة او الخالية من الفلورين وذلك بحريقها او صهرها مع السلكا وأملاح القلويات .

ثالثا : فوسفات لاتذوب فى السترات مثل الفوسفات المطحونة ناعما .

٢ — حامض الفوسفوريك

هناك طريقتين الأولى الطريقة المبللة والطريقة الحرارية .

الطريقة المبللة :

١ ـ بأستخدام حامض الكبريتيك

كا$_{١٠}$ (فو ا$_{٤}$)$_{٦}$ قل$_{٢}$ + ١٠ يد$_{٣}$ كب ا$_{٤}$ + ٢٠ يد$_{٣}$ ا ←

١٠ كا كب ا$_{٤}$ ٢٠ يد$_{٣}$ ا + ٦ يد$_{٣}$ فو ا$_{٤}$ + ٢ يد قل

٢ ـ باستخدام حامض الكلوردريك

كا$_{١٠}$ (فو أ$_{٤}$)$_{٦}$ قل$_{٢}$ + ٢٠ يد كل ←

٦ يد$_{٣}$ فو ا$_{٤}$ + ١٠ كا كل$_{٢}$ + ٢ يد قل

٣ ـ باستخدام حامض النتريك

٣ كا$_{١٠}$ (فو ا$_{٤}$)$_{٢}$ ٠ كا قل$_{٢}$ + ٢٠ يد ن ا$_{٣}$ ←

١٠ كا (ن ا$_{٣}$)$_{١}$ + ٦ يد$_{٣}$ فو ا$_{٤}$ + ٢ يد قل

الطريقة الحرارية :

معاملة خام الفوسفات واختزاله بالكربون مع الرمل

٣ كا$_{٣}$ (فو ا$_{٤}$)$_{٢}$ + ٦ س ا$_{٢}$ + ١٠ ك ←

٦ كا س ا$_{٣}$ + فو$_{٤}$ + ١٠ ك ا

فو$_{٢}$ + ٥ ا$_{٢}$ = ٢ فو$_{٢}$ ا$_{٥}$

فو$_{٢}$ ا$_{٥}$ + ٣ يد$_{٣}$ ا = ٢ يد$_{٣}$ فو ا$_{٤}$

أملاح الفوسفات

أولا : غير عضوية

١ — فوسفات أحادى وثنائى وثلاثى الكالسيوم

٢ — فوسفات أحادى وثنائى الأمونيوم

٣ — فوسفات أحادى وثنائى وثلاثى الصوديوم

ثانيا : عضوية

مثل فوسفات ثلاثى الفينول Triphenyl phosphate

فوسفات ثلاثى كريزول Tricresyl phosphate

ثالثا : غيرها

مثل فوسفات أحادى الصوديوم وبيروفوسفات الصوديوم

مركبات الفوسفور

١ — فوسفور ثلاثى وخماسى الكلوريد

$فو\ كل_٣ \rightleftharpoons فو\ كل_٥$

٢ — كبريتو — الفوسفور

$فو_٤\ \ كب_٣$

٣ — أكسيد الفوسفور

$فو_٢ا_٣ \rightleftharpoons فو_٢ا_٥$

ثانياً ـ الاسمدة الفوسفورية

١ — السوبر فوسفات : Super posphate ويصنع هذا السماد من صخور الفوسفات (فوسفات ثلاثى الكالسيوم). $Ca_3(PO_4)_2$. وذلك بطحن الصخور المحتوية على فوسفات الكالسيوم ومعاملتها بالحامض فيحدث التفاعل وتتحول فوسفات ثلاثى الكالسيوم Ticalcium phosphate التى لا تذوب فى الماء إلى فوسفات أحادى الكالسيوم Monocoalcium phosphate $Ca(H_2PO_4)_2$ التى تذوب فى الماء وينتج فى هذا التفاعل كبريتات الكالسيوم (الجبس) .

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

ويسمى مخلوط فوسفات أحادى الكالسيوم مع كبريتات الكالسيوم الناتج بالسوبر فوسفات .

أما الأنواع الممتازة من السوبر فوسفات ففى صناعتها يستعمل حامض الفوسفوريك بدلا من حامض الكبريتيك وينتج فوسفات أحادى الكالسيوم $Ca(H_4PO_4)_2$ وفوسفات ثنائى الكالسيوم : $Ca_2(HPO_4)_3$ وهذا لايحتوى على جبس لأن جميع الكالسيوم الموجودة قد اتحد مع حامض الفوسفوريك وتذوب فوسفات ثنائى الكالسيوم فى حامض الليمونيك أو الاراضى التى تحتوى على حامض الليمونيك ولذلك يمكن الانتفاع بها أما فوسفات أحادى الكالسيوم فتذوب فى الماء غير أن فوسفات ثلاثى الكالسيوم لا تذوب فى الماء .

٢ ـ سمات فوسفات توماس :

يحتوى الحديد الزهر الناتج من الفرن العالى على نسبة عالية من الكربون

(حوالى ٤ ٪) وعلى نسبة من الفوسفور (حوالى ٢ ٪) ولذلك استعملت محولات توماس لازالة الفوسفور من الحديد الزهر وهذه المحولات مصنوعة من الصلب وشكلها كمثرى ومبطنة بالطوب الحرارى القاعدى (الدولوميت = كربونات الكالسيوم وكربونات المغنسيوم) وفى قاعها فتحات يدخل منها هواء مضغوط . وفى درجة حرارة الفرن تتأكسد الشوائب (السكلون والمنجنيز) الموجود فى الحديد بواسطة الهواء ويتحد مع الجير مكوناً خبثاً يطفو على السطح ثم يتحد الفوسفور بالاكسجين ثم يتحد مع الجير ليكون الخبث وهذا الخبث يحتوى على ٢٠ — ٢٥ ٪ من فوسفات الكالسيوم ٤٠ ٪ — ٥٠ ٪ من الجير مع كميات متباينه من أكسيد المغنسيوم والالمنيوم والحديدو المنجنيز والسكلون ويستعمل هذا الخبث من هذه المحولات فى صناعة سماد فوسفورى وهذه الفوسفات سهلة التحلل وخصوصاً في التربة الحامضة (العصارة الحامضية فى الشعيرات الجذرية أو بواسطة حامض الكربونيك الموجود فى التربة) وتطحن هذه الفوسفات جيداً حتى يمكن الاستفادة منها .

الاسمدة البوتاسيومية

١ — كلوريد البوتاسيوم بو كل

كسماد بلورات بيضاء لها لون محمر يحتوى على ٩٦—٩٨ ٪ بو كل حيث يحتوى على تقريبا ٦٠ - ٥ر٦٢ ٪ بو ٢ أى ما يعادل ٨ر٤٩ — ٩ر٥١ ٪ بو معتمدة على طريقة الصناعة .

٢ — كبريتات البوتاسيوم بو٢ كب ا٤

كسماد تحتوى على ٥٠ -٣ر٥٣ ٪ بو٢ أى مايعادل ٥ر٤١—٢ر٤٤ ٪ بو

وكسماد بلورات بيضاء ويمكن تحضيرها .

ا ـ أملاح بوتاسيوم والمغنسيوم

بو$_{٢}$ كب ا$_{٤}$. ٢ ما كب ا$_{٤}$ + ٤ بو كل ← ٢ بو$_{٢}$ كب ا$_{٤}$ + ٢ ما كل$_{٢}$

ب — يد$_{٢}$ كب ا$_{٤}$ + بو كل ← بو يد كب ا$_{٤}$ + يد كل

بو يد كب ا$_{٤}$ + بو كل ← بو$_{٢}$ كب ا$_{٤}$ + يد كل

٣ — كبريتات المغنسيوم والبوتاسيوم

بلورات بيضاء لونها وردى

تحتوى على ٢٢ ٪ بو$_{٢}$ ا أى ما يعادل ١٨٫٢٦ ٪ بو

أو ١٨ ٪ ما ا أى ما يعادل ١٠٫٨٥ ٪ ما

٤ — نترات البوتاسيوم

وتحتوى على ١٣ ٪ ن$_{٢}$ ، ٤٤ ٪ بو$_{٢}$ ا

ويمكن تحضيره

ص ن ا$_{٣}$ + بو كل = بو ن ا$_{٣}$ + ص كل

ن يد$_{٤}$ ن ا$_{٣}$ + بو كل = بو ن ا$_{٣}$ + ن يد$_{٤}$ كل

٢ يد ن ا$_{٣}$ + بو كل = بو ن ا$_{٣}$ + يد ن ا$_{٣}$ + يد كل

٥ — ايدركسيد البوتاسيوم

مادة صلبة بيضاء تحتوى على ٨٣٫٩ ٪ بو$_{٢}$ ا أى ما يعادل ٦٩٫٦ ٪ بو

وهى متميعة ويحضر بواسطة التحليل الكهربائى الموجود فى المياه المرة والمالحة .

٦ ـ ميتا فوسفات البوتاسيوم بو فو$_{٣}$

تحتوى على ٣٩٫٨٧ ٪ بو$_{٢}$ا — ٠٫٣٣ ٪ بو

٦٠٫١٣ فو$_{٢}$ا$_{٥}$ أى ما يعادل ٢٦٫٢٧ ٪ فو

ويحضر من (بو كل) كلوريد البوتاسيوم وحمض الفوسفوريك

٢ بو كل + ٢ يد$_{٣}$ فو ا$_{٤}$ = ٢ بو يد$_{٢}$ فو ا$_{٣}$ + ٢ يد كل

٣ بو يد$_{٢}$ فو ا$_{٤}$ = بو$_{٣}$ يد$_{٣}$ فو$_{٢}$ ا$_{٥}$ + يد$_{٢}$ ا

فو ٢ يد$_{٢}$ فو$_{٢}$ ا$_{٥}$ = ٢ بو فو ا$_{٣}$ + يد$_{٢}$ ا

٧ ـ كربوبات البوتاسيوم بو$_{٢}$ كا ا$_{٣}$

تحتوى على ٥٦٫٥٧ ٪ بو أى ما يعادل ٦٨٫١٦ ٪ بو$_{٢}$ا وذلك بمعادلة ايدكيسد البوتاسيوم بثانى أكسيد الكربون .

٨ ـ بيروفوسفات البوتاسيوم والكالسيوم بو$_{٢}$ كا فو$_{٢}$ ا$_{٧}$

ثالثاً ـ الاسمدة العضوية

تحتوى هذه مواد عضوية غير موجودة في السماد الكيماوى منها السماد البلدى الناتج من افرازات الماشية ويحتوى على كمية من النتروجين ، ومنها أيضاً مخلفات القمامة ونواتج المجارى العمومية في المدن .

صناعة الاسمدة فى مصر

تتميز التربة المصرية بأنها غنية بالبوتاسيوم ولذلك المستعمل منها كسماد قليل ولذلك كانت الاسمدة النتروجية والأسمدة الفوسفورية هما النوعان الرئيسيان للاسمدة الكيمياوية المستعملة في مصر بالاضافة إلى الاسمدة العضوية

اولا ـ الاسمدة النتروجية

١ ـ نترات الكالسيوم (نترات الجير) كا (ﻫ ا٣)٢ $Ca(NO_3)_2$

وهو سماد يحتوى على النتروجين في صورة نترات قابلة للذوبان في الماء ، ويحتوى نترات الكالسيوم على ٥ر١٥ ٪ نتروجين ويعتمد المصنع في صناعة النوشادر على خامات الأيدروجين والنتروجين الناتجة من عملية تكرير البترول ثم تحويله إلى حامض النتريك الذى يتفاعل مع الحجر الجيرى المستخرج من المحاجر المجاورة مكوناً نترات الجير . وهو عبارة عن سماد متميع ويكون على هيئة حبيبات أو قشور أو خليط منها وهو ذو لون أبيض أو بنى مائلا للاصفرار ويتركب أساساً من نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$ وماء وقليل من نترات الأمونيوم التى تضاف للسماد لرفع نسبة النتروجين فيه وليسهل تبلوره ـ ولا تقل نسبة النتروجين الكلى الذائب في الماء من ٥ر١٥ ٪ بالوزن ولا تزيد نسبة النتروجين النشادرى فى السماد على ٥ر١ ٪ بالوزن .

٢ ـ كبريتات الأمونيوم (سلفات النوشادر)

(ن يد٤)٢ كب ا٤ $(NH_4)_2SO_4$

وهو سماد يحتوى على النتروجين فى صورة أمونيا قابل للذوبان في الماء وتقوم مصر بانتاج صناعة سماد كبريتات الأمونيوم المحتوى على ٥ر٢٠ ٪ نتروجين من الخامات المحلية وحامض الكبريتيك .

وهو ملح متبلر من كبريتات الامونيوم ويكون على هيئة حبيبات صغيرة شفافة بيضاء . أو عديمة اللون ولا تقل نسبة النتروجين فيه عن ٥ر٢٠ ٪ ويكون

جميعه عن صورة نوشادر قابلة للذوبان في الماء ولا تزيد نسبة حمض الكبريتك الحر على ٣ر ٪ .

كبريتات النوشادر تأثيرها حمضى كبير على التربة لا عن طريق شق الكبريتات ولكن عن طريق تحول الجزء الاكبر من نتروجين النوشادر إلى شق النترات الحمضى بواسطة البكتريا فى التربة .

٣ - **نترات النوشادر الجيرى :**

ن يد٤ ن أ٣ $NH_4\ NO_3$

وهو سماد يحتوى على نتروجين في صورتى نترات ونشادر فى حالة قابلة للذوبان فى الماء ويصنع فى شركة الصناعات الكيماوية المصرية (كيما) باسوان وذلك باستخدام الطاقة الكهربائية المولدة من مشروع توليد الكهرباء من خزان أسوان ونظرا لارتفاع نسبة النتروجين فى نترات النوشادر فيمكن تخفيضه (باضافة الحجر الجيرى) للحصول على تركيز ٥ر٢٠ ٪ نتروجين ـ وتصنع من الخامات المحلية وهى الكهرباء والهواء والماء . وهو عبارة عن مخلوط من ملحى نترات الامونيوم (نترات النوشادر) وكربونات الكالسيوم (الحجر الجيرى) وهو سماد متميع على هيئة حبيبات رمادية اللون ولا تقل نسبة النتروجين الكلى الذائب فى الماء عن ٥ر٢٠ ٪ وتكون كميات النتروجين النتراتى والنتروجين النشادرى فى السماد متساوية .

والنتروجين في النوشادر . يتم امتصاصه بواسطة المحصولات النامية بسرعة أقل من السرعة التى يتم بها امتصاص نتروجين شق النترات كما أنه أكثر مقاومة للفقد بواسطة الرى .

ثانيا ـ الاسمدة الفوسفاتية

١ ـ **السوبر فوسفات** : توجد خامات الفوسفات فى سفاجة والقصير وتقوم الطريقة المستعملة فى الانتاج بمعاملة خامات الفوسفات بحامض الكبريتيك .

وهو سماد يحتوى على عنصر الفوسفات فى حالة ذاتية فى الماء صالحة لتغذية النبات وهو ملح متبلر على هيئة مسحوق رمادى اللون لا يذوب كله فى الماء وتأثيره حامضى ولذلك يصلح للاراضى الجيرية ويتركب من مادة فوسفات أحادى الكالسيوم وهو أهم جزء فى هذا السماد ويحتوى فى تركيبه على كبريتات الكالسيوم وعلى كمية قليلة من فوسفات ثنائى الكالسيوم وفوسفات ثلاثى الكالسيوم وحامض الأرثوفوسفوريك الحر وكبريتات الكالسيوم المختلطة به تعمل على تفكيك التربة وبعمل ذلك على تحسين الخواص الطبيعية للتربة . ويجب ألا تقل نسبة حامض الفوسفوريك (فو٢ ٥) الذائب فى الماء عن ١٥ ٪ من وزن السماد وان يكون فى حالة من الجفاف تجعل سهل التناول ولا تزيد نسبة حامض الفوسفوريك الحر يدم فواء فى السماد عن ٦٪ .

٢ ـ **سماد فوسفات توماس** :

عبارة مخلوط ناعم متجانس لونه اسود رمادى يرسب فى الماء ولا يذوب فيه لانه عبارة عن مخلوط من مركبات كيماوية تحتوى على الفوسفات فى صورة غير قابلة للذوبان فى الماء مع شوائب اخرى ولكنها قابلة للذوبان فى الاحماض الضعيفة كحمض الستريك ٢٪ ولا يقل نسبة حمض الفوسفوريك فو٢ ٥ الذائبة فى حمض الستراك تركيز ٢٪ عن ١٥٪ .

ويوجد به حديد يمكن فصله بالمغناطيس ويتصاعد منه غاز كبريتور الإيدروجين باضافة الاحماض وهذا السماد قلوى التأثير .

ثالثا ـ الاسمدة البوتاسية

ونظرا لصغر حجم الاستهلاك المحلى من هذه الاسمدة فضلا عن ارتفاع نسبة البوتاسيوم بالتربة المصرية فلم تتضمن الخطة إقامة مصانع لإنتاج هذا السماد سوى إقامة وحدة لإنتاج كبريتات البوتاسيوم باستغلال مخلفات مصنع التقطير بالحوامدية.

مسألة (١)

يراد تكوين سماد مركب (٤ ، ٨ ، ١٠) من المواد الآتية :

١ ـ نترات صوديوم تحتوى على ١٦ ٪ نيتروجين .

٢ ـ سوبر فوسفات تحتوى على ١٥ ٪ خامس اكسيد فوسفور .

٣ ـ كلوريد بوتاسيوم يحتوى على ٥٠ ٪ اكسيد بوتاسيوم .

٤ ـ مادة خاملة (inner filler) .

احسب الوزن اللازم بالكيلو جرام من كل مادة لعمل طن من هذا السماد.

الحل

تركيب السماد ٤ : ٨ : ١٠

أى النسبة المئوية لـ N_2 : P_2O_5 : K_2O

لتكوين ١ طن (١٠٠٠ كم من السماد) :

وزن النيتروجين اللازم = ١٠٠٠ × $\frac{٤}{١٠٠}$ = ٤٠ كجم

ورن نترات الصوديوم المطلوب = ٤٠ × $\frac{١٠٠}{١٦}$ = ٢٥٠ كجم ←

وزن خامس اكسيط الفسفور اللازم = ١٠٠٠ × $\frac{٨٠}{١٠٠}$ = ٨٠ كجم

∴ وزن السوبر فوسفات المطلوب = ٨٠ × $\frac{١٠٠}{١٥}$ = ٥٣٣ كجم ←

وزن اكسيد البوتاسيوم اللازم = ١٠٠٠ × $\frac{١٠}{١٠٠}$ = ١٠٠ كجم

∴ وزن كلوريد البوتاسيوم المطلوب = ١٠٠ × $\frac{١٠٠}{٥٠}$ = ٢٠٠ كجم ←

∴ وزن المادة الزيادة filler = ١٠٠٠ — (٢٥٠ + ٥٣٣ + ٢٠٠)

= ١٧ كم ←

مسألة (٢)

احسب اوزان كل من حامض الكبريتيك وفوسفات ثلاثى الكالسيوم اللازمين لأنتاج ١٠٠ كجم من حامض الفوسفوريك المفتى واحسب كذلك وزن كبريتات الكالسيوم الناتجة.

الحـل

$$Ca_3(Po_4)_2 + 3H_2So^4 = 2H_3PO^4 + 3CaSo_4$$

310	3×98	2×98	3×136
y	x	100	Z

وزن حامض الكبريتيك اللازم $= \times$ ١٥٠ كجم $\dfrac{(٩٨\times٣)\times١٠٠}{٩٨\times٢}$

وزن فوسفات ثلاثى الكالسيوم $y = \dfrac{٣١٠\times١٠٠}{٩٨\times٢} =$ ١٥٨ كجم

وزن كبريتات الكالسيوم الناتجة $= \dfrac{(١٣٦\times٣)\times١٠٠}{٩٨\times٢} =$ ٢٠٨ كجم