الأسمدة البوتاسية

د. محمد شفيق الكناني

تعد عناصر النيتروجين والفوسفور والبوتاسيوم من أهم عناصر التغذية للنبات ويحتاجها بكميات أكبر بكثير من أية عناصر أخرى، ويختلف البوتاسيوم عن الفوسفور والنيتروجين في أنه لايدخل في تركيب أي من المركبات العضوية في النبات، وإنما يتواجد في خلايا النباتات على صورة أيونات وعلى شكل أملاح ذائبة في العصير الخلوي، وجزئياً على صورة مواد غير ذائبة ممتزة على غرويات السيتوبلازم.

تتضمن بعض الوظائف الفيسيولوجية للبوتاسيوم في النباتات مايلي :

- تحويل الكربوهيدرات البسيطة الى كربوهيدرات أكثر تعقيداً مثل السكريات المتعددة والثنائية .
- استخدام نيتروجين النشادر لتكوين البروتين في النباتات الخضراء .
- تعديل الأحماض العضوية الهامة فيسيولوجياً .
- تنظيم فعاليات مواد التغذية المعدنية الضرورية .
- زيادة فعاليات الإنزيمات التي تشارك في تبادل الكربوهيدرات .
- المساعدة على نمو الأنسجة الناشئة (الفتية) .
- التحكم في حركة الماء داخل فجوات الأنسجة .
- التأثير على الوظيفة الفيزيائية لغرويات السيتوبلازم وزيادة قابليتها على التبلل ، وكذلك على مقاومة النبات للجفاف ، كما أنه يلعب دوراً كبيراً في عمليات تبادل المواد في الخلايا .
- التأثير على نشاط التمثيل الضوئي وعلى فعاليات الأكسدة وإنتاج الأحماض العضوية في النبات .
- زيادة مقاومة النبات للتجمد حيث يرتبط هذا بالمحتوى العالي من السكريات وزيادة الضغط الأسموزي في الخلايا .
- زيادة مقاومة النبات للأمراض المختلفة .
- المساعدة على نمو الحزم الوعائية والحزم الليفية مما يؤدي إلى ثباتية الساق ومقاومة النبات للإنحناء والسقوط .

ويمكن تصنيف مركبات البوتاسيوم المتواجدة في التربة إلى مايلي :

١- البوتاسيوم الذي يدخل في تركيب المعادن الألومينو- سيليكاتيه الثابتة وعلى رأسها الفلدسبار والمايكا والتي تتصف بكونها ضعيفة الذوبان والانهضام للنبات.

٢- البوتاسيوم المتبادل والممتص من قبل غرويات التربة وهو بحدود لايتعدى ٥ر٠- ٥ر١٪ من المحتوى الكلي لهذا العنصر .

٣- البوتاسيوم الذائب في الماء على شكل أملاح مختلفة ذائبة في رطوبة التربة (نترات ،فوسفات،كبريتات،كلوريدات وكربونات البوتاسيوم) والتي يمكن امتصاصها بشكل مباشر من قبل النباتات .

خامات البوتاسيوم

يشكل البوتاسيوم حوالي ٣٥ر٢٪ من القشرة الأرضية حيث يكون ممزوجاً بصورة أساس مع ترسبات من مركبات الصوديوم ، كما أنه يوجد أيضا في الفلدسبار (feldspars) ،والمسكوفيت (Muscovite) - المايكا البيضاء - والجرانيت (Granite) ، والنيس (Gneiss). وتشكل الصخور الرسوبية حوالى ٥٪ من القشرة الارضية حيث تحتوي على حوالي ١ر١٪ بوتاسيوم ، وحوالي ٧ر٢٪ طين صفحي (shales) علماً بأن البوتاسيوم لايوجد في الطبيعة على هيئة عنصر لأنه فعال جداً ويمتاز بفعالية عاليه مع عناصر اخرى .

تنتج الترسبات المعدنية للبوتاسيوم عادة نتيجة تبخر الماء من البحار المغلقة بالاراضي الجافة (Closed Land Seas) ، التي انفصلت عن الجزء المحيطي الرئيسي ، حيث يتسبب إنجراف مياه الأنهار في إذابة أملاح البوتاسيوم والمعادن القلوية الأخرى من الصخور والتربة ونقلها إلى المحيطات والبحيرات .

تترسب الأملاح عادة وفق ترتيب معين اعتماداً على درجة تبلورها وتكون عادة وفق الترتيب التالي : كربونات الكالسيوم ، كربونات المغنيسيوم ، كلوريد المغنيسيوم ، واخيراً كلوريد البوتاسيوم ، وتكون الترسبات الناتجة عن تبخر مياه البحار غنية بكلوريدات وكبريتات المغنيسيوم وكميات قليلة من البوتاسيوم والبروم ، وهي تشمل السايلفيت (KCl) ، والكرنالايت ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ، والكيزيريت ($MgSO_4 \cdot H_2O$) ، والبولي هاليت ($2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$) ، واللانغبينيت ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) ، والبوراسيت ($5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 7B_2O_3$) .

أما بالنسبة للترسبات الناتجة عن تبخر مياه البحيرات فإنها تحتوي على مركبات معدنية اخرى مثل الهاليت (NaCl) ، والهانكسيت ($9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$) ، والترونا ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) ، والقلاسيريت ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) . ومن أهم مركبات البوتاسيوم الموجودة في الطبيعة المركبات المعدنية الكلوريدية

المركب	التركيب الكيميائي	(%) K_2O
١ ـ الكلوريدات		
ـ سايلفيت (Sylvite)	KCl	٦٣,١
ـ كرنالية (Carnallite)	$KCl . MgCl_2 . 6H_2O$	١٧,٠
ـ كينيت (Kainite)	$KCl . MgSO_4 . 3H_2O$	١٨,٩
ـ هانكسيت (Hanksite)	$KCl . 9Na_2SO_4 . 2Na_2CO_3$	٣,٠
٢ ـ الكبريتات		
ـ بولي هاليت (Polyhalite)	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 2CaSO_4 . 2H_2O$	١٦,٥
ـ لانغبينيت (Langbeinite)	$K_2SO_4 . 2MgSO_4$	٢٢,٦
ـ ليونيت (Leonite)	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$	٢٥,٥
ـ كروقيت (Krugite)	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 4CaSO_4 . 2H_2O$	١٠,٧
ـ غلاسيريت (Glaserite)	$3K_2SO_4 . Na_2SO_4$	٤٢,٦
ـ سكيونيت (Schoenite)	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$	٢٣,٣
ـ سانجينيت (Syngenite)	$K_2SO_4 . CaSO_4 . H_2O$	٢٨,٨
ـ افثيتاليت (Aphthitalite)	$(K, Na)\ SO_4$	٢٩,٨
ـ كالينيت (Kalinite)	$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2H_2O$	٩,٩
ـ ألونيت (Alunite)	$K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$	١١,٤
٣ ـ النترات		
ـ نتر (Niter)	KNO_3	٤٦,٥

جدول (١) أهم المركبات البوتاسية الموجودة في الطبيعة .

والكبريتية حيث تختلف نسبة (K_2O) في هذه المركبات حسب التركيب الكيميائي ، جدول (١) .

إنتاج الأسمدة البوتاسية

يتم إنتاج الأسمدة البوتاسية من خام أملاح البوتاسيوم وذلك بعد طحنها ومزجها بنسب معينة ومن أهم الأملاح المستخدمة مايلي :

● كلوريد البوتاسيوم

يأتي سماد كلوريد البوتاسيوم (KCl) على شكل حبيبات اومسحوق ذو لون ابيض اذا كان نقياً ويميل الى اللون الاحمر اذا كان مشوباً ، ويحتوي على حوالي ٥٨ر٦٢٪ من أكسيد البوتاسيوم (K_2O) ونسب قليلة من كلوريد الصوديوم ، وتتراوح نسبة البوتاسيوم في هذا السماد مابين ٣٩ـ ٥١٪ والكلور حوالي ٤٧٪ ، ويتم الحصول على كلوريد البوتاسيوم من مياه البحيرات الملحية وذلك بعد عملية تبخير الماء وفصل الملح الصلب من الاملاح الناتجة بواسطة الطرق التالية :

* **الاذابة الحرارية** (Thermal Dissolution Process) : وتعتمد على اختلاف قابلية ذوبان ملحي كلوريد البوتاسيوم (KCl) وكلوريد الصوديوم (NaCl) بزيادة درجة الحرارة ، فبإرتفاع درجة الحرارة تزداد ذوبانية (KCl) أكثر من (NaCl) .

ويتم في هذه الطريقة ، شكل (١) طحن الملح الخام بواسطة الآلات طحن خاصة ، وعندما يكون الملح الخام مكوناً من مزيج من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم فإن ذوبانية كلوريد الصوديوم تبلغ ٤ر٣٥جرام في ١٠٠ جرام من الماء وكلوريد البوتاسيوم ٧ر٣٤ جرام عند درجة حرارة ٢٠ْ م ، ولفصل الاملاح يسخن المحلول إلى درجة حرارة ١٠٠ْم حيث تزداد ذوبانية كلوريد الصوديوم الى ١ر٣٩ جرام فقط في حين تزداد ذوبانية كلوريد البوتاسيوم إلى ٧ر٥٦ جرام ، وعندها يمكن فصل كلوريد الصوديوم.

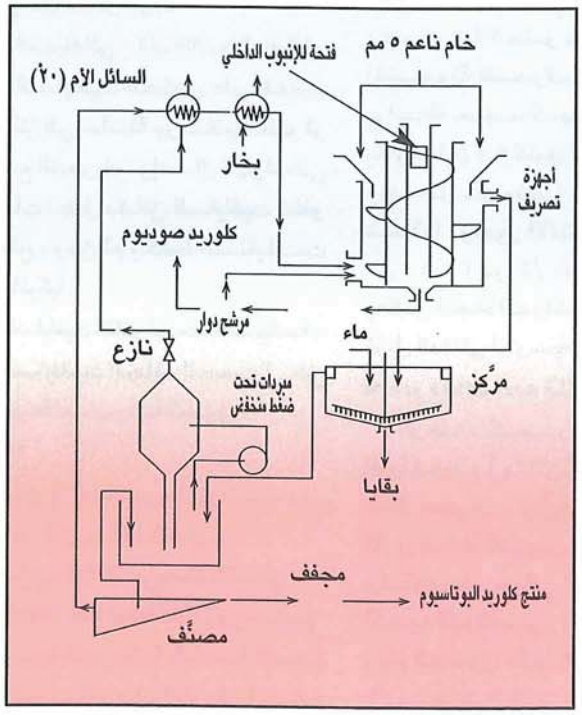
وعملياً يسخن المحلول المركز بملحي كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم عند درجة حرارة ٢٠ْ م ، الى ١١٠ْ ، وبعدها تتم إبانة المحلول ويبرد إلى درجة حرارة ٢٠ْ م ، حيث يترسب كلوريد البوتاسيوم النقي ويبقى كلوريد الصوديوم والشوائب غير القابلة للانحلال . وقد يصاحب بلورات كلوريد البوتاسيوم بعض الطين ومواد غروانية ، حيث يمكن ازالتها بواسطة غسيل البلورات بكميات محدودة من الماء .

* **طريقة التعويم** (Flotation process) : وتعد أكثر الطرق استخداماً في العالم للحصول على السايلفيت (KCl) من السايلفينيت (KCl +NaCl) التي تعتمد على اضافة عامل مزبِّد(Frothing agent) مثل عوامل هيدرفوبيه (عوامل جاذبة للماء) منها كحولات أليفاتيه مسلفنة او عوامل هيدروفيلية (عوامل دفوعة للماء) مثل خلات الأمين ، وتتلخص هذه الطريقة بالخطوات التالية:

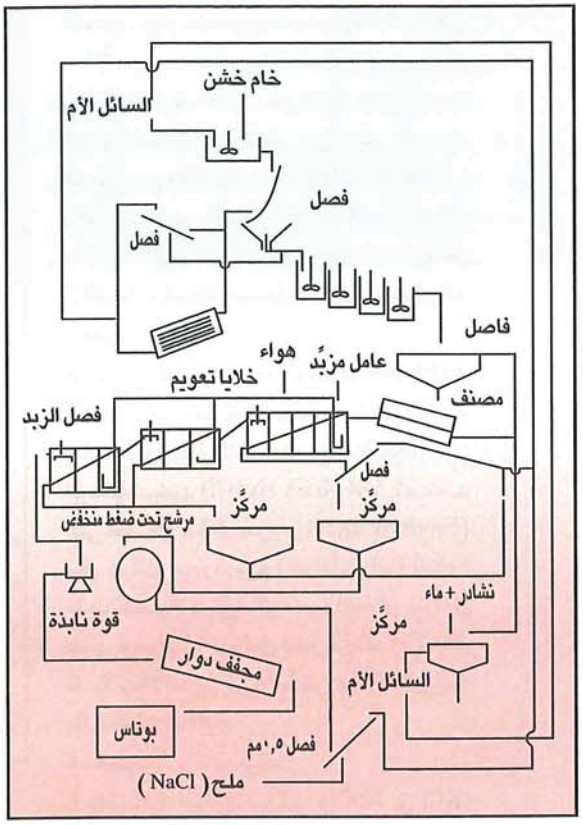
١ـ الطحن والتصنيف .

٢ـ اضافة محلول مركز (NaCl و KCl) للحصول على عجينة تحتوي على ٥٠ـ ٧٠٪ مواد صلبة .

٣ـ طحن رطب للخام إلى حجم يمكن أن يحرر السايلفيت عن بلورات كلوريد الصوديوم . ويختلف هذا الحجم باختلاف



● شكل (١) طريقة فصل كلوريد البوتاسيوم من خام السايلفين أو السلفين .



● شكل (٢) طريقة التعويم لاستخلاص كلوريد الصوديوم من السايلفينيت.

حجم البلورات .

٤ـ إضافة عوامل معينة تشتمل ـ عادة ـ على أمين (Amine) وذلك لجعل البوتاسيوم أكثر دفعاً للماء ، كما يضاف الكحول ليعمل كعامل مزبِّد .

٥ـ تخفيف العجينة الى ٢٠٪ـ٢٥٪ مواد صلبة .

٦ـ إدخال السايلفيت المحتوي على المحلول الملحي المركز إلى سلسلة من خلايا الطفو او التعويم مع التحريك ، وإدخال الهواء على شكل فقاعات لجعل دقائق السايلفيت تطفو على السطح ، ومن ثم يكشط السايلفيت العائم ميكانيكياً.

٧ـ يجفف السايلفيت الناتج في مجففات خاصة .

٨ـ نخل السايلفيت الجاف للحصول على أحجام متنوعة حسب رغبة السوق .

٩ـ التعبئة .

ويبين الشكل (٢) إحدى طرق التعويم للحصول عل كلوريد البوتاسيوم .

*** التجزيء الالكتروستاتيكي** (Electrostatic fractionation) ويستخدم فيها أجهزة كهربائية خاصة لشحن مكونات الملح ، وتتم هذه الطريقة عادة بتسخين المادة إلى درجة حرارة ٣٠٠ـ٧٠٠م يعقبها عملية تبريد الى درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ـ٢٠٠ م ، او بواسطة معالجتها بعوامل خاصة لتتغير بشكل انتقائي الخواص الكهربائية لأملاح معينة لفصل واحد منها أو اكثر من المزيج الملحي ، وذلك باستخدام أحماض اليفاتيه عطرية أحادية الكربوكسيل .

وتتلخص هذه الطريقة بطحن الملح الخام إلى حبيبات حجم الواحدة منها ١ـ٢مم ثم تضاف إليها عوامل خاصة من مركبات عضوية أغلبها أحماض كربوكسيلية وبكميات تتراوح من ٥٠ـ٢٠٠جم لكل طن من الملح الخام ، وبعدئذ يجفف الملح الخام بواسطة الهواء الساخن ويمرر الى أجهزة خاصة تصبح فيها مكونات الملح مشحونة بشحنات متعاكسة حيث تستغرق عملية الشحن دقيقة واحدة .

وتجرى عملية فصل المزيج الملحي المشحون على عدة خطوات خلال أجهزة فصل صفائحية في وحدة طولها ١٠ متر وعرضها ٢ متر حيث تسقط الدقائق المشحونة لتنحرف جانباً بواسطة جهد كهربائي يتراوح مابين ٤ـ٥ كيلوفولت /سم وتفصل كل منها حسب شحنتها ، وتدور الألكترودات من ١٠ـ٣٠ دورة/ دقيقة بعكس اتجاه الفراشي التي تزيل الدقائق المترسبة .

● كبريتات البوتاسيوم

توجد كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) على شكل حبيبات بلورية رمادية اللون قابلة للذوبان في الماء وتحتوي على حوالي ٤٣٪ من أكسيد البوتاسيوم (K_2O) ، ويتم الحصول عليها كما يلي :

١ـ من خام اللانغبينيت (Langbeinte) وكلوريد البوتاسيوم وذلك وفق التفاعل التالي :

$$K_2SO_4 . 2MgSO_4 + 4KCl \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2MgCl_2$$

ويبين شكل (٣) إحدى الطرق الصناعية لإنتاج كبريتات البوتاسيوم من خامي اللانغبينيت وكلوريد البوتاسيوم .

٢ـ من كبريتات المغنيسيوم وكلوريد البوتاسيوم ، ويجري التفاعل في هذه الطريقة على خطوتين حيث يتشكل في الخطوة الأولى السكيونيت وفق التفاعل التالي :

$$2KCl + 2MgSO_4 + 6H_2O \longrightarrow MgCl_2 + K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$$

السكيونيت

ويتم في الخطوة التالية مزج السكيونيت مع الملح للحصول على كبريتات البوتاسيوم وفق التفاعل التالي :

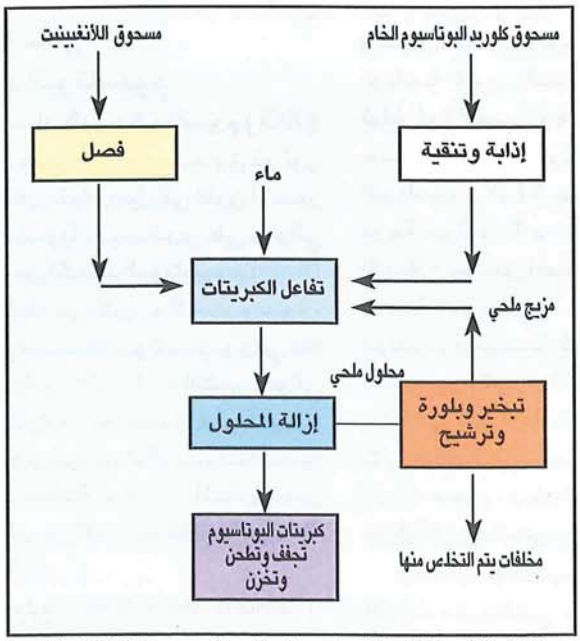
$$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$$

وتتم ازالة كبريتات البوتاسيوم بواسطة القوة النابذة ، ويعاد السائل الساخن الى وعاء الترقيد .

٣ـ يمكن انتاج كبريتات البوتاسيوم بواسطة طرق حرارية منها :

*** طريقة مانهيم** (Mann heim) وتتم صناعة كبريتات البوتاسيوم في هذه الطريقة بتفاعل كلوريد البوتاسيوم مع حامض الكبريت على مرحلتين ، ففي المرحلة الاولى يتفاعل كلوريد البوتاسيوم مع حامض الكبريت وفق المعادلة التالية:

$$KCl + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HCl$$



● شكل (٣) مخطط انتاج كبريتات البوتاسيوم من اللانغبينيت.

أما في المرحلة الثانية فيتم تفكيك كبريتات البوتاسيوم الحامضية بوجود كلوريد البوتاسيوم عند درجة تصل الى ٧٠٠ م وفق التفاعل التالي:

$$KHSO_4 + KCl \longrightarrow K_2SO_4 + HCl$$

يتم التفاعل الأول عند درجة حرارة منخفضة نسبياً فتنتج كبريتات البوتاسيوم الحامضية .

* **طريقة هارغريفز** (Hargreaves process): ويتم في هذه الطريقة طحن كلوريد البوتاسيوم وادخاله إلى وعاء التفاعل ، وبعد ذلك يتم ادخال ثاني اكسيد الكبريت الناتج عن حرق الكبريت إلى وعاء التفاعل مع تيار من الهواء وبخار الماء حيث يجري التفاعل التالي:

$$4KCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2K_2SO_4 + 4HCl$$

يستفاد من حامض كلوريد الماء الناتج من كلا الطريقتين في بعض البلدان الصناعية ـ المنتجة لكبريتات البوتاسيوم ـ للحصول على فوسفات ثنائية الكالسيوم، وذلك بتفاعله مع صخر فوسفاتي ، ومن ثم تعديل المنتج بهيدروكسيد الكالسيوم أو الكلس ، أويستفاد منه في عمليات طرق تعزيز إستخراج النفط، أو الحصول على كلوريد الأمونيوم.

● نترات البوتاسيوم

تتشكل نترات البوتاسيوم (KNO_3) على شكل حبيبات اومسحوق أبيض يعرف بملح بيتر (Salt Peter) يحتوي هذا الملح على ١٣٪ نيتروجين، و٤٤٪ اكسيد البوتاسيوم (K_2O) ، ويتم الحصول على نترات البوتاسيوم بواسطة الطرق التالية :

* **طريقة** (Southwest Potash Process) : وتتم بتفاعل كلوريد البوتاسيوم مع حامض النيتروجين (بنسبة ٦٥٪) الذي يتم تبريده لمنع تفاعله مع كلوريد البوتاسيوم اثناء إدخال المزيج في برج التفاعل ، وهو عبارة عن أوتوكلاف مصنوع من التيتانيوم ومبطن بالآجر المقاوم للأحماض عند درجة حرارة ٧٥° وضغط ١٫٧٦ كجم/سم٢ وفق المعادلة التالية :

$$3KCl + 4HNO_3 \longrightarrow 3KNO_3 + Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

يخرج المزيج من برج التفاعل الى برج آخر لنزع الكلور حيث يسخن مع كمية إضافية من بخار حامض النيتروجين عند درجة حرارة ١٥٠°م وذلك لإتمام التفاعل.

يؤكسد المزيج الغازي المكون من كلوريد النتروزيل والكلور في مفاعل آخر بواسطة حامض النيتروجين الساخن والمركز إلى ٨٠٪ على الأقل عند درجة ١٥٠°م حيث يعطي ثنائي أكسيد النيتروجين وكمية أخرى من الكلور وفق التفاعل التالي :

$$NOCl + 2HNO_3 \longrightarrow 1/2\ Cl_2 + 3NO_2 + H_2O$$

يكثف الماء المتشكل ويعاد الى المفاعل الأول أما غازي الكلور وثاني اكسيد النيتروجين فيفصلان عن بعضهما ، ويعبأ الكلور في إسطوانات للاستفادة منه في أغراض متعددة، أما ثاني أكسيد النيتروجين فتتم إذابته في الماء للحصول على حامض النيتروجين (٦٥٪) ، ويمكن التعبير عن تفاعل الأكسدة كما يلي :

$$2NO_2 + H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2HNO_3$$

كما ويمكن التعبير عن مجمل التفاعلات التي تحدث في هذه العملية بالتفاعل التالي:

$$KCl + HNO_3 \longrightarrow KNO_3 + HCl$$

* **طريقة** (IMI):وتعتمد على الاستخلاص بواسطة مذيب من الكحول (C5) عند درجة حرارة منخفضة نسبياً .

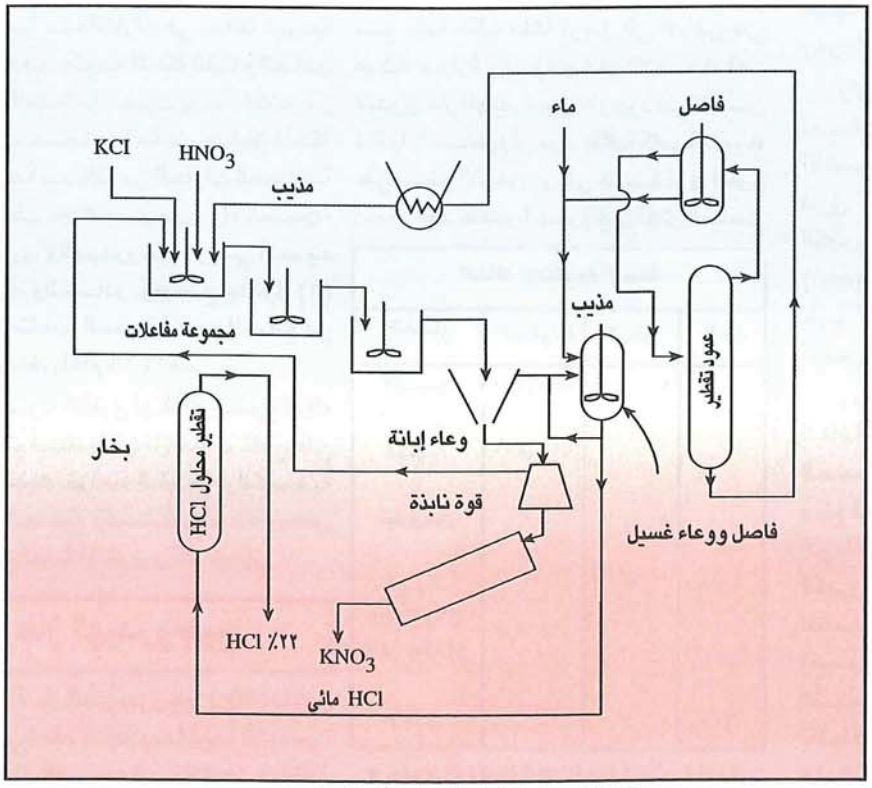
وتتم هذه الطريقة بإدخال كلوريد البوتاسيوم مع كمية معينة من حامض النيتروجين المبرد بنسبة تركيز ٦٠٪ـ٧٠٪ إلى المفاعل الأول من سلسلة مفاعلات عند درجة حرارة ٥°ـ١٠° ، شكل(٤)، ويضاف مع المزيج أيضا المحلول الملحي الدوار والمذيب . يعد التفاعل بين كلوريد البوتاسيوم وحامض النيتروجين تحت ظروف عادية تفاعل عكوس ولكن بوجود المذيب يجري التفاعل إلى نهايته . يتم فصل كلاً من حامض كلوريد الهيدروجين وحامض النيتروجين ـ غير المتفاعل ـ المذابان في طور المذيب في حين يتم فصل بلورات نترات البوتاسيوم بواسطة الابانة أو القوة النابذة ، ثم تجفف للتخزين.

● ميتافوسفات البوتاسيوم

يحتوي هذا الملح على حوالى ٨٧ر٣٩٪ (K_2O)، ٦٠٪ (P_2O_5)ويحضر بتفاعل كلوريد البوتاسيوم مع حامض الفوسفور وفق التفاعلات التالية :

$$2KCl + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2KH_2PO_4 + 2HCl$$

$$2KH_2PO_4 \xrightarrow{\text{تسخين}} 2KPO_3 + 2H_2O$$



● شكل (٤) طريقة IMI لصناعة نترات البوتاسيوم .