

## SZEMLE

### Kísérletek nyomelemtartalmú műtrágyák előállítására

#### Nyomelemtartalmú szuperfoszfát előállítása hazai hulladékokból

A mezőgazdaság komizálása megkívánja, hogy vegyiparunk fel legyen készítve a mezőgazdaság felmerülő igényeinek kielégítésére. A kutatások beigazolták, hogy a nyomelemek jelenléte a növény egészséges fejlődése és a maximális terméshozam elérése szempontjából elengedhetetlenül szükséges. A növényzet nyomelem-ellátottságát vannak hivatva biztosítani az ún. nyomelemes műtrágyák, melyek előállításával kapcsolatos kísérleteinkről több közleményben kívánunk beszámolni. Kutatásaink kiterjedtek a mezőgazdasági nyomelemes műtrágyákkal szemben támasztott hazai igényeinek kielégítésére, így:

a) vízben jól oldódó nyomelemeket tartalmazó, gyorshatású műtrágyák

b) vízben nem oldódó nyomelemeket tartalmazó, ún. lassan ható, tartós műtrágyák előállítására.

Közleménysorozatunk célja az, hogy kísérleteinkről a mezőgazdaság szakembereit tájékoztassuk és ezáltal a mezőgazdaság és az ipar közötti kapcsolatot a magyar mezőgazdaság kemizálása érdekében szorosabbá tegyük.

Nyomelemes műtrágyák legegyszerűbben a különféle fémsók (szulfátok, kloridok) és alapműtrágyák keverése útján állíthatók elő. Ha alapműtrágyaként szuperfoszfátot használunk, a fémsók a nyersfoszfát feltárását szolgáló kénsavba is keverhetők, amennyiben abban maradéktalanul oldódnak [1, 13]. Az így nyert nyomelemes szuperfoszfát a nyomelemeket vízoldható formában tartalmazza és a nyomelemek a műtrágya vízzoldható  $P_2O_5$  tartalmára nincsenek befolyással. Kivételt képeznek a vas(III)- és alumínium-ionok, melyek akár a feltárási savban oldva, akár pedig sóik alakjában a kész szuperfoszfáthoz keverve, oldhatatlan foszfátok képzése folytán, csökkentik a vízben oldódó  $P_2O_5$  tartalmat.

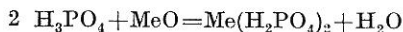
A költséges fémsók alkalmazása jelentősen befolyásolja a nyomelemes műtrágyagyártás gazdaságosságát, éppen ezért a

fémsókat természetes anyagok, főleg pedig ipari hulladékok felhasználásával igyekeznek kiküszöbölni. Ilyen természetes anyag pl. a szfalerit ( $ZnS$ ), melyet dolomittal keverve adagolnak a talajba [5]. A felhasznált hulladékok közül első helyen állnak a hulladék fémek és ötvözetek, valamint kohósalakok [3, 6-12]. Fenti hulladékok a talajban olyan lassan oldódnak, hogy trágyázás után jó ideig, néha egy-két évig is még úgyszólván hatástalannak. Oldhatóságuk, főleg pedig oldódási sebességük még citromsavban is kicsi és így jellemzésükre az ásványi savban való oldhatóságukat szokták említeni. Ennélfogva a hulladék fémeket tartalmazó műtrágyák, nyomelemhiányos talajoknál biztosítani tudják a talaj nyomelem tartalmát. A kis oldódási sebesség és ennélfogva a talajban elérhető alacsony nyomelem-szint miatt, a mezőgazdasági igényeit, különösen a magasabb pH-jú talajoknál (közel semleges, semleges, gyengén lúgos talajok) nem képesek kielégíteni. Magyarországon, a talaj nyomelemkészlete folytán, nyomelem-tartalékul szolgáló műtrágya gyártására valószínűleg nincs szükség. Szükség van azonban, egyelőre még meg nem állapítható mennyiségben, a növények által könnyen felvehető, vízben vagy citromsavban oldható nyomelemeket tartalmazó műtrágyákra. Dolgozatunkban ilyen típusú nyomelemes szuperfoszfáttal foglalkozunk, melynek előállításánál a költséges fémsók használatát mellőzzük és nyersanyagként első sorban a hazai hulladékokat és természetes anyagokat alkalmazzuk.

#### Nyomelemtartalmú szuperfoszfát előállításának elve

Ismeretes, hogy a frissen gyártott szuperfoszfát kb. 10% szabad savat ( $P_2O_5$ ) tartalmaz, mely néhány hét állás után (utóérés) 4-5%-ra csökken. A szabad-savtartalom bázisos anyagokkal (mész, dolomit, stb.) csökkenthető és ha a bázisos

anyag nyomelemeket is tartalmaz oxid, hidroxid, vagy karbonát formájában, keverés után a szuperfoszfát a nyomelemeket vízben oldódó, monofémfoszfát alakjában tartalmazza [2, 4]. A szabad foszforsav és a nyomelemek közötti reakció, két-vegyértékű nyomelemek oxidjára (MeO) vonatkoztatva a következőképpen írható fel:



végegységben tehát a szuperfoszfát szabadsavtartalma a nyomelemek oldhatatlan vegyületeit vízben oldódó monofémfoszfátokká alakítja át, illetve oldhatatlan borátok esetén bórsavat tesz szabaddá.

Kísérleteinkhez kalciummetaborát-tartalmú hulladékot használtunk, melyet híg, hulladék bórsav oldatokból nyertünk mészhozzáadás útján. A csapadék összetétele a következő volt:

50%  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ , 25%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 25%  $\text{H}_2\text{O}$ .

A csapadékot 3%-nyi mennyiségben frissen gyártott szuperfoszfáthoz keverve, az idő függvényében vizsgáltuk a szuperfoszfát szabad- és vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmát. Párhuzamosan, ugyanezzel a szuperfoszfáttal, kalciummetaborát hozzákeverése nélkül kontroll vizsgálatot is végeztünk. Vizsgálataink eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

A táblázat alapján megállapítható, hogy a kalciummetaborát bekeverése után azonnal csökken a szuperfoszfát szabadsavtartalma. Azonban éppen ez a csökkenés gátolag hat az utófeltárára, ami a táblázatból szintén leolvasható. A kontroll minta vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalma 1%-kal magasabb, mint a kalciummetaboráttal kezelt mintáé. Ezt a hibát úgy küszöböltük ki, hogy a kalciummetaborátot érlelt szuperfoszfáthoz kevertük.

1. táblázat

**Kalciummetaborát-tartalmú és -mentes frissen gyártott szuperfoszfát  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmának változása az idő függvényében**

Szuperfoszfát gyártás után eltelt napok száma	Szuperfoszfát		Szuperfoszfát + 3% $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ tart. csapadék	
	szabad $\text{P}_2\text{O}_5$ %	vízdíszható $\text{P}_2\text{O}_5$ %	szabad $\text{P}_2\text{O}_5$ %	vízdíszható $\text{P}_2\text{O}_5$ %
0	9	16,5	7,2	16,25
2	6,5	17,4	6,65	16,45
4	5,2	17,7	5,7	16,7
7	4,9	17,8	4,95	16,85

Ismeretes, hogy a frissen gyártott szuperfoszfát szabadsavtartalma az idő függvényében csökken, vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalma ennek megfelelően nő. Az érlelés különösen az első héten jelentős, amikor a szabad  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalom 4–5% körüli értékre csökken. További érlelés alatt, jó feltárási hatások esetén, a szabadsavban és a vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ben már lényegesebb változás nem történik.

Úgy jártunk el, hogy az 1. táblázat szerinti kontroll mintát egy heti érlelés után két részre osztottuk. Az egyik rész továbbra is kontroll maradt, míg a másikhoz 3% kalciummetaborát tartalmú csapadékot kevertünk. Ezután a két minta szabad és vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmát az idő függvényében vizsgáltuk. A vizsgálatok eredményét a 2. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázatból megállapítható, hogy bekeverés után azonnal csökken a szuperfoszfát szabadsavtartalma. Minthogy a bekeverés egyhetes utóérés után történt, további utóérés sem a kontrollban, sem pedig a kalciummetaborát tartalmú szuperfoszfátban nem tapasztalható és a vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalom mindkét mintában hibahatáron belül azonos.

2. táblázat

**Az utóérlelt szuperfoszfát szabad és vízdíszható  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmának változása kalciummetaborát hatására**

Bekeverés után eltelt hetek száma	Szuperfoszfát		Szuperfoszfát + 3% $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ tart. csapadék	
	szabad $\text{P}_2\text{O}_5$ %	vízdíszható $\text{P}_2\text{O}_5$ %	szabad $\text{P}_2\text{O}_5$ %	vízdíszható $\text{P}_2\text{O}_5$ %
0	4,9	17,8	3	17,65
1	4,6	17,85	2,95	17,7
2	4,7	17,8	2,9	17,7

**Nyomelemtartalmú nyersanyagok**

A nyomelemes szuperfoszfát ismeretett elv szerint történő gyártásához minden olyan nyomelemtartalmú anyag alkalmas, mely foszforsavban oldódik. Vizsgálataink szerint a hazai nyersanyagok és hulladékok közül a következők használhatók nyomelemes szuperfoszfát gyártására:

1. Cinkhidroxid, mely a hidroszulfid gyártásánál képződik. Ez a hulladék szennyezésként kén vegyületeket tartalmaz és ennek folytán szuperfoszfáthoz keverve kénhidrogén képződése közben reagál. Felhasználás előtt a cinkhidroxi-

3. táblázat

A nyomelemtartalmú nyersanyagok befolyása a vízdíható P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalomra

100 g szuperfoszfáthoz kevert nyersanyag g	Szabad P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %			Vízoldható P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %			Nyomelem oldhatóság
	1	2	3	1	2	3	
	hét múlva			hét múlva			
—	4,75	4,65	4,65	17,4	17,4	17,3	—
1 g vörösréz reve 500 C°-on oxidálva, 65% Cu-tartalom	3,8	3,9	3,75	17,3	17,25	17,3	vízoldható
1 g cinkhidroxid-hulladék 800 C°-on hevítve, 79% Zn-tart.	3,75	3,9	3,85	17,35	17,2	17,2	„
3 g kalciummetaborát-hulladék, 8,5% B-tart.	3,4	3,45	3,45	17,4	17,3	17,4	„
3 g asharit bórérc, 8% B-tartalom	3,3	3,25	3,3	17,15	17,2	17,2	„
2 g úrkúti karbonátos mangánérc, 18% Mn-tartalom	3,3	3,4	3,4	17,1	17,15	17,1	„
1 g polivanadát, szárított, 31% V-tartalom	4,5	4,4	4,4	17,4	17,5	17,5	„

dot 600—800 C°-on kell hevíteni, miáltal a kén vegyületek oxidálódnak és az említett kénhidrogén fejlődés elmarad.

2. Urkúti karbonátos mangánérc, 18—20% Mn-tartalommal.

3. Kalciummetaborát, mely hulladék borsay oldatokból mésszel csapható ki.

4. Rézfeldolgozó üzemek szálló és csiszoló pora, valamint az ún. vörösréz reve. Felhasználás előtt ezeket a hulladékokat 500—600 C°-on oxidálni kell, minthogy a hulladékok a réz egy részét fémalakban tartalmazzák.

5. Polivanadát néven ismert, kb. 25% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalmú nedves massa.

Megjegyezzük, hogy bór-tartalmú nyersanyagként nemcsak a kalciummetaborát hulladék, hanem a Szovjetunióból beszerezhető bórérc (asharit, datholit) is használható finomra őrölt állapotban.

Az említett nyersanyagokat oly értelemben vizsgáltuk, hogy utóérlelt szuperfoszfáthoz keverve milyen befolyást gyakorolnak a szabadsav és vízdíható P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalomra, továbbá nyomelemek vízdíható vegyületekké alakulnak-e át. A felhasznált érlelt szuperfoszfát jellemzői a következők voltak:

Szabad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % ..... 4,8  
 Vízdíható P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % .... 17,4

A kísérletek eredményét a 3. táblázat tartalmazza.

A 3. táblázatból megállapítható, hogy a nyomelem tartalmú nyersanyagok bekeverése általában csökkenti a szabadsav-tartalmat, a vízdíható P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalom azonban gyakorlatilag nem változik, to-

vábbá a nyomelemek vízdíható vegyületekké alakulnak. Végeredményben tehát a vizsgált nyersanyagok, mint nyomelem-tartalmú adalékok, nyomelemes szuperfoszfát előállítására alkalmasak.

Gyártási folyamat

A nyomelemes szuperfoszfát előállításának kiindulási anyaga az utóérlelt szuperfoszfát és így a gyártás a szuperfoszfátgyártáshoz kapcsolódik. Az utóérlelt szuperfoszfát és a nyomelemtartalmú adalék keverését végezhetjük dobkeverőben, vagy még inkább granuláló tányérban, melyben nemcsak a szilárd anyagok keverése van biztosítva, hanem jó szilárdságú szemcsék, granulátumok képződnek. A granulálás egyrészt a műtrágya tárolása és szállítása, másrészt a talajra való szórása szempontjából is előnyös (1. ábra).

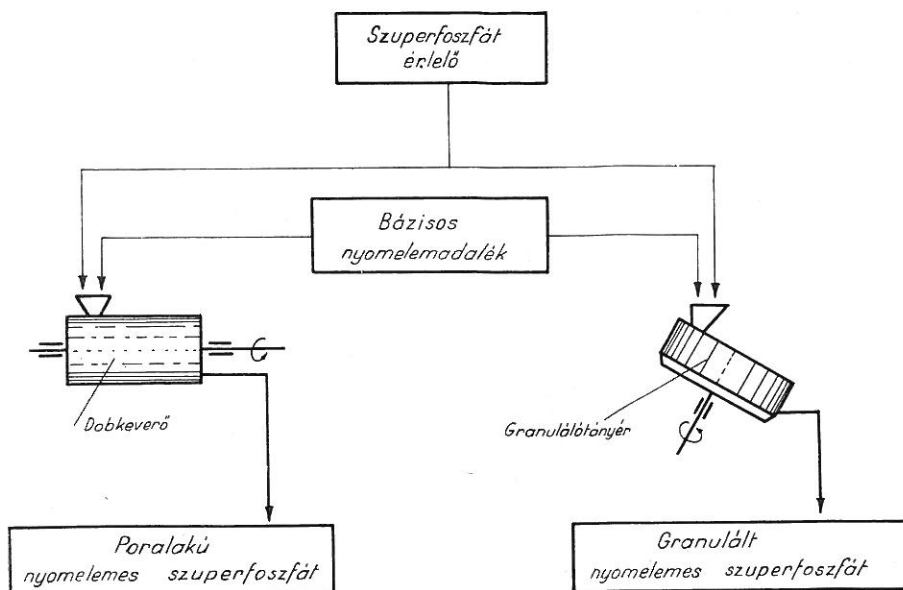
A nyomelemes szuperfoszfát előnyei

Az ismertetett eljárás a költséges nyomelemvegyületek kiküszöbölésével, mindenekelőtt gazdasági előnnyel rendelkezik. A gazdaságosságot a következő példákkal szemléltetjük:

Zn(OH)<sub>2</sub>-hulladék (Ft/Zn equ) : ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O techn. (Ft/Zn equ)=1 : 5,7

MnCO<sub>3</sub> urkúti érc (Ft/Mn equ) : MnSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O techn. (Ft/Mn equ)=1 : 21,6

Asharitbórérc (Ft/B equ) : H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> techn. (Ft/B equ)=1 : 5



1. ábra

Poralakú és granulált nyomeleles szuperfoszfát gyártásának sémája

A fenti három példa világosan mutatja, hogy a hulladékok és természetes anyagok alkalmazása jelentősen csökkenti a nyomeleles szuperfoszfát önköltségét.

További előnyként említhetjük, hogy a nyomelem tartalmú adalékok csökkentik a szuperfoszfát szabadsvartartalmát és így megkönnyítik a papírszakban való szállítást.

Mínthogy a szuperfoszfát a nyomelemek foszfátkomplex formájában tartalmazza, valószínű, hogy a mérgezési szint elérése még nagyobb nyomelem tartalom esetén sem következik be a talajban. A foszfátkomplexek felvehetősége, biológiai hatása is bizonyára más, mint a tiszta fémionoké, ami indokoltá tenné ezen foszfátkomplexek fiziológiai és biológiai szempontból történő vizsgálatát.

### Összefoglalás

Megvizsgáltuk a nyomelem tartalmú hazai hulladékok és természetes anyagok szuperfoszfátba való keverésének lehetőségét és megállapítottuk, hogy ezek az anyagok csak érlelt szuperfoszfátba keverhetők anélkül, hogy a termék vízdoldható  $P_2O_5$ -tartalma ne változzék. Ha a keverést frissen gyártott szuperfoszfáttal végezzük, a bázisos nyomelemtartalmú anyagok a szabadsva semlegesítése foly-

tán gátolják az utóérést, azaz csökkentik a vízdoldható  $P_2O_5$ -tartalmat. A nyomeleles szuperfoszfátban a nyomelemek vízdoldható formában vannak jelen.

ALMÁSSY GYULA, ZÁDOR GYÖRGY  
GÁTI FERENC, ANTAL JÁNOS

Érkezett: 1964. július 1.

### Irodalom

- [1] A Budapesti Vegyiművek Kutató Laboratóriumának 1963. évi jelentése.
- [2] ALMÁSSY, Gy., ZÁDOR, Gy., ANTAL, J., ORSÁNYI, L.-NÉ & GÁTI, F.: Magyar szabadalmi bejelentés. 1964. (Folyamatban.)
- [3] Angol szab. 756 101 sz. 1956.
- [4] BENARI, PREDĂ, MAN & POPESCU: Ingramsaminte mixte cu microelemente. Rev. Chim. (RNK) **13**. k. 9. sz. 545 (1962).
- [5] MACINTIRE, W. H.: Sphalerite for zinc additions to fertilizers and into soils. Farm Chem. **124**. k. 7. sz. 22 (1961).
- [6] NSZK szab. 1 084 282 sz. 1960.
- [7] NSZK szab. 1 101 455 sz. 1961.
- [8] NSZK szab. 1 153 388 sz. 1963.
- [9] USA szab. 1 614 305 sz. 1927.
- [10] USA szab. 2 280 451 sz. 1942.
- [11] USA szab. 2 532 548 sz. 1950.
- [12] USA szab. 2 983 594 sz. 1956.
- [13] USA szab. 3 010 818 sz. 1961.