

Kísérletek nyomelemtartalmú műtrágyák előállítására II

Fém-ammónium-foszfát alapú nyomelemes műtrágyák

A fém-ammónium-foszfátok a két-vegyértékű fémek (Me^{II}) mono-ammónium-foszfáttal képzett vegyületei a következő általános képlet szerint:



Közülük legismertebb a magnézium-ammónium-foszfát, mely nitrogén-, foszfor- és magnézium-tartalmánál fogva műtrágyaként használható [5, 12, 23, 34, 35]. Néhány természetes trágyának, pl. a guanónak is alkotórésze. Kis oldhatósága folytán lassan ható műtrágya. A vegyületben jelentős szerep jut a magnéziumnak, mely mint központi atom az NH₄-gyökkel NH₄Mg-csoportot képez.

Ennek egyik előnye BRIDGER és GRACE szerint [5] az, hogy az NH₄Mg-csoportban a nitrogén stabilizálva van, és az a vegyület fokozatos lassú oldódása folytán nemcsak a növény fejlődésének kezdeti, de késői szakaszában is a növény rendelkezésére áll. A nitrátformába való átalakulás is fokozatos, ellentétben az ammóniumsó műtrágyákkal, melyek trágyázás után könnyen és gyorsan oldódnak, rövid idő alatt felszívódnak, illetve nitráttá alakulnak. Az NH₄Mg-csoportot tartalmazó fém-ammónium-foszfát műtrágyáknál tehát kisebb a nitrogénvesztés, mint a tiszta ammóniumsóknál. A fém-ammónium-foszfátok ennek ellenére nem lépnek fel a gyorsan ható nitrogénműtrágyák helyettesítésének igényével, inkább egyes speciális esetben, pl. hosszú tenyészidejű növények-

nél, facsetete-nevelésnél stb., és bizonyos talajféleségeken, pl. laza homoktalajok, továbbá a csapadékosabb éghajlati viszonyok között lehet jelentőségük. Véleményünk szerint legnagyobb jelentőségre a fém-ammónium-foszfát alapon előállított nyomelemes műtrágyák tehetnek szert, melyek mint lassan oldódó vegyületek a biztonságos nyomelemtápanyagzás lehetőségének útját szélesítik.

A NH₄Mg-kötés másik előnye a magnéziumtartalom, aminek kedvező hatását a szabadföldi kísérletek is igazolták [34]. Az (NH₄)₂SO₄ és az NH₄Mg-csoportot tartalmazó (NH₄)₂Mg(SO₄)₂ · 6 H₂O, 7 pH-jú diluviális agyagos futóhomok talajon való összehasonlításánál az utóbbi lényegesen jobb műtrágyának bizonyult. (Meggjegyezzük, hogy a kísérlet hibájául róható fel a MgSO₄ tartalmú kezeléshiánya, mert enélkül a NH₄Mg-kötés hatása nem állapítható meg.)

A táblázat alapján a magnézium-ammónium-szulfáttal jóval nagyobb répatermés volt elérhető, mint az ammónium-szulfáttal, ami nyilvánvalóan a Mg-hatásnak tulajdonítható elsősorban.

GRACE szerint [8] a magnézium-ammónium-foszfát mint hosszan ható nem toxikus hatású műtrágya, egyszeri alkalmazással is kifejti azt a hatást, amit a szokványos műtrágyák többszöri alkalmazás esetén adnak. A W. R. GRACE & Co. (Baltimore Md.) cég „MagAmp” kereskedelmi néven hozza forgalomba.

1. táblázat

Magnézium hatása a vörösrépa terméshozamára [34]

Trágyázás	Vörösrépa, g/ha	Levelk, g/ha
P + K	289	73
P + K + 200 kg N/ha (NH ₄) ₂ SO ₄ alakban	375	95
P + K + 200 kg N/ha (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O alakban	591	63

A „MagAmp 8-40-0” jelű készítmény 8% nitrogént, 40% P_2O_5 -öt, ezenkívül 24% MgO -t tartalmaz. Alkalmazása különösen faiskolákban, erdő telepítéseknel, virágos növények és gyümölcsfák nevelésénél célszerű [8]. Hatását több mint 100-féle csemetefa nevelésénél tanulmányozták szabadföldi kísérletekben, és a műtrágyát a csemetefák kiültetésénél közvetlenül a gödörbe szórták. A kísérletek szerint, más műtrágyákkal szemben, a kipusztult növények száma „MagAmp” műtrágyával egyharmadra csökkenthető. A „MagAmp” egyszeri kihelyezése nemcsak elegendő egy teljes vegetációs körre, hanem kálium-műtrágyával együttesen alkalmazva fokozza a növekedést s javítja a növény küllemét.

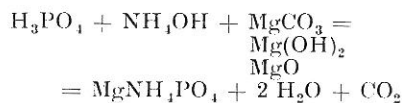
A magnézium-ammónium-foszfát előállítása

A magnézium-ammónium-foszfát előállítására ismeretes módszereket a felhasznált nyersanyagok és reakciók szerint a következő két csoportba oszthatjuk:

I. $MgNH_4PO_4$ aq. előállítása foszforsav, magnéziumsulfát és ammónia reakciója folytán.



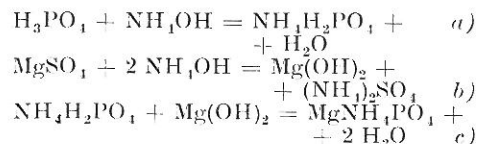
II. $MgNH_4PO_4$ aq. előállítása foszforsav, ammónia és magnézium-karbonát, -oxid vagy -hidroxid reakciója alapján.



A két alapvető reakció között első sorban a felhasznált magnéziumtartalmú nyersanyag összetételében, másodsorban pedig az ammónia-szükségletben van lényeges különbség.

Magnézium-ammónium-foszfát gyártása az I. reakció alapján

Az I. reakció a következő részfolyamatokra bontható:



Az *a)* folyamat mint sav-bázis reakció teljes, *b)* azonban egyensúlyra vezet és csak *c)* reakció folytán válik teljessé.

Az I. reakció kivitelezése KEITEL és BRAUN szerint [37] a következőképpen történik: Magnéziumsulfát és foszforsav 90 °C-ra melegített elegyéhez mérsékelt ütemben NH_3 gázt vezetünk. Ha pl. az elegy kb. 1,5 m³ és 0,318 t 92,5%-os foszforsavat tartalmaz, az *a)* és *b)* reakcióhoz szükséges NH_3 mennyiséget 8 órán át vezetjük az elegybe. Az oldatot szűrjük és a terméket 90–100 °C-on szárítjuk. Hátránya az eljárásnak, hogy — a magas nedvességtartalom folytán — a szárítás energiaigénye túlságosan nagy és a kis szemcseméret miatt a porzási veszteség is jelentős. Ezek a hátrányok úgy küszöbölhetők ki, hogy a reagáló anyagokat ($MgSO_4$, H_3PO_4 , NH_3) a reakcióhoz szükséges mennyiségben vezetjük a reakcióterbe, vagyis a nyersanyagokból mindig csak annyi kerül egymással érintkezésbe, amennyi a lecsapáshoz szükséges. Így a reakció idő (NH_3 bevezetés) az említett 8 órától 3–4 órára csökkenthető és olyan termék képződik, mely szűrés után csak kb. 21% nedvességet tartalmaz, szemcseátmérője pedig 0,06–0,3 mm. A szűrlet (anyalúg) ammóniumsulfáttá vagy ammóniumschönitté (magnéziumsulfát—ammóniumsulfát kettősség) dolgozható fel.

A gyártáshoz a magnéziumhidroxid előállításánál keletkező anyalúg is felhasználható [38]. A magnéziumhidroxidot magnéziumsulfát oldatból NH_3 gáz bevezetésével állítják elő [32]. A reakció egyensúlyra vezet, minek folytán a magnéziumhidroxid szűrlete ammóniumsulfát mellett jelentős mennyiségű magnéziumsulfátot és szabad NH_3 -at is tartalmaz. Ezt a szűrletet 70–90 °C-on olyan oldattal vizik reakcióba, amely a magnézium-ammónium-foszfát képződésének megfelelő mennyiségű foszforsavat és magnéziumsulfátot tartalmaz. NH_3 -gáz adagolására nincs szükség, mert a magnéziumhidroxid szűrletének mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy NH_3 -tartalma a reakcióhoz elég legyen.

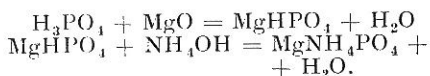
Az ismertetett eljárás NH_3 szükséglete meglehetősen nagy és az eljárás csak abban az esetben lehet gazdaságos, ha a gyártás folyamán képződő ammóniumsulfáttartalmú anyalúgot hasznosítjuk [32]. A gyártás folyamatát az 1. ábra szemlélteti.

MCINTIRE és MARSHALL [15] magnéziumtartalmú nyersanyagként az Észak-Karolina nyugati részéből származó olivint alkalmazták, mely lényegében magnézium-szilikát. Az olivint kénsavval vagy foszforsavval feltárták, a feltárási zagyot szűrték és a szűrletbe 6 pH-ig NH_3 gázt vezettek. Ekkor az összes kalcium mint dikalcium-foszfát kiesapódott, a magnézium viszont

változatlanul oldatban maradt. Végül a dikalciumfoszfát szűrletéből további ammóniabevezetéssel kicsapták a magnézium-ammónium-foszfátot.

Magnézium-ammónium-foszfát gyártása a II. reakció alapján

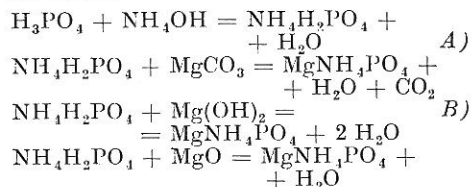
A II. reakciót GRACE és társai [24] a következő részfolyamatokra bontva alkalmazták:



Mindkét részfolyamatban szilárd anyag reagál folyadékkal, s így a reakciósebesség mindkét esetben kicsi. A lassú reakció egyébként a következő példából is kitűnik: 72,4 g 75%-os foszforsavat kb. 900 ml vízzel hígítunk és 27 g MgO-t adunk hozzá. Az oldhatatlan magnézium-oxidnak ugyancsak rosszul oldódó MgHPO₄-gyé való átalakítására a csapadékos oldatot keverés közben egy órán át 100 C°-on tartjuk. Ezután a reakció-elegyhez 15–20 perc alatt 78 ml 28%-os ammónium-hidroxidot adunk, és a melegítést 1 órán át 100 C°-on folytatjuk, hogy a reakció teljessé váljék. A terméket szűrjük és 70 C°-on szárítjuk. Termelés 101 g MgNH₄PO₄ · H₂O.

A példa alapján a magnéziumoxidot kb. 20% feleslegben alkalmazzák és ez a felesleg a végterméket is szennyezi.

Célszerűbb, ha a II. reakciót olyan két részfolyamatra bontjuk, melyek közül legalább az egyik homogén oldatban játszódik le. Így a II. reakció a következő két szakaszra osztható:



A két részfolyamat keresztülvitelét URBAIN E. [25–30] olyan tömény oldatban javasolja, hogy a keletkező termék a reakció-elegy víztartalmát megkösse és MgNH₄PO₄ · 6 H₂O alakban megszilárduljon. Az így nyert termék összetétele nem egységes és nitrogéntartalma is alacsony (kb. 5%), ezért célszerűbb, ha az A) és B) reakciót híg oldatban végezzük és a terméket szűréssel nyerjük ki.

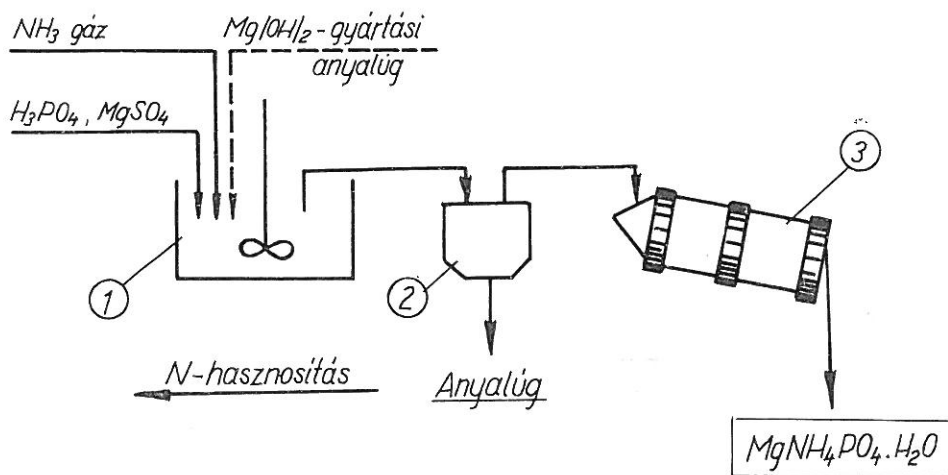
A gyártás az A) és B) reakciók alapján a következő két szakaszra bontható:

A) Mono-ammónium-foszfát oldat előállítás.

B) A magnézium-ammónium-foszfát kicsapása.

A) Mono-ammónium-foszfát oldat előállítása

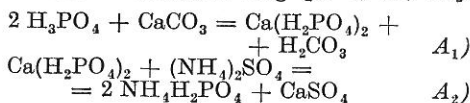
A mono-ammónium-foszfát oldat leg-egyszerűbb előállítása foszforsavból és ammónia oldatból vagy gázból történik



1. ábra

MgNH₄PO₄ · H₂O-gyártás folyamata az I. reakció alapján. 1. 70–90 C°-ra fűtött reaktor. 2. Centrifuga. 3. Dobszárító

30–70 C° közötti hőmérsékleten [17, 33]. Célszerű azonban az ammóniaszükségletet ammóniumsulfátból fedezni, amely a vegyiparban mint hulladék bőségesen keletkezik (kaprolaktám-gyártás, gáz-gyártás). Ammóniumsulfáttal a mono-ammónium-foszfát előállítását a következő reakciókon keresztül valósítjuk meg [1, 2, 20, 31]:



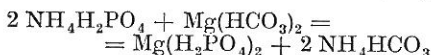
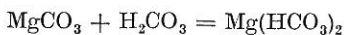
Az A_1) reakcióhoz kalciumkarbonátra van szükség, de jó minőségű mészkő (95% CaCO_3 -tartalom) is megfelel. Az A_2) reakcióban képződő mono-ammónium-foszfát oldatot a gipsztől szűrőssel választjuk el. A mono-ammónium-foszfát képződése 10–15 perc alatt végbemegy.

A mono-ammónium-foszfát előállítása úgy is megoldható, hogy szuperfoszfátból indulunk ki, melyet ammóniumsulfát oldattal kevergetünk [9, 36]. A szuperfoszfát mono-kalciumfoszfát tartalma ammóniumsulfáttal gipsz és mono-ammónium-foszfát képződése közben reagál. A reakció sebessége azonban kicsi és a mono-ammónium-foszfát teljes kioldásához még 50–60 C°-on is kb. 2 óra szükséges.

B) A magnézium-ammónium-foszfát kicsapása

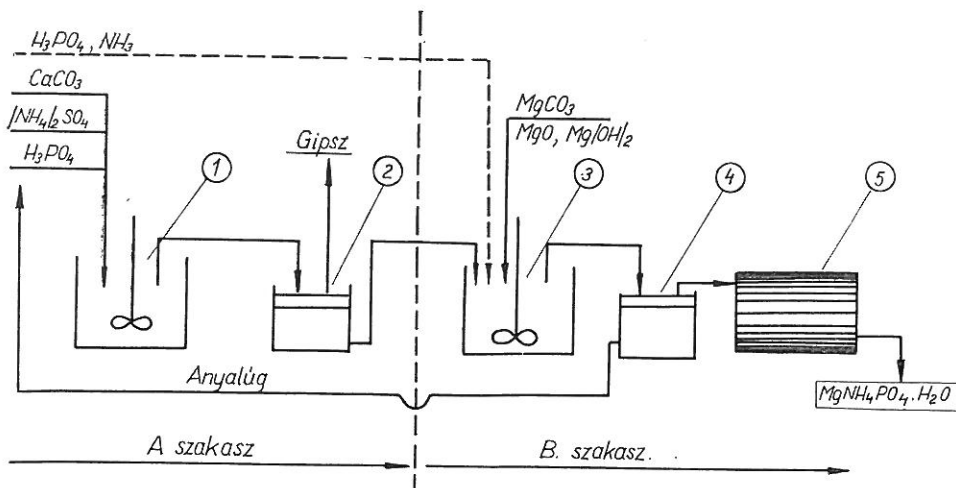
A magnézium-ammónium-foszfát kicsapása a B) reakció alapján történik. A ki-

csapás körülményeit ALMÁSSY, GÁTI és SCHEIBER [1, 2, 20, 31] magnéziumkarbonát kicsapószerrel tanulmányozták. Megállapították, hogy szobahőfokon a kicsapott termék nem egységes összetételű, a fő reakció mellett a következő mellékreakciók lehetősége is fennáll:



A mono-ammónium-foszfátból magnéziumkarbonáttal hidegen leválasztott csapadék $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -n kívül a mellékreakciók folytán MgHPO_4 -et is tartalmaz, mely utóbbi a nitrogéntartalom csökkenését eredményezi a termékben.

Lényegesen jobb eredmény érhető el magasabb hőmérsékleten, 90 C° felett. Forró oldatban elmarad a hidrokarbonátok képződése, és így a mellékreakciók valószínűsége is kisebb. További előnye a forró oldatból való leválasztásnak, hogy $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetételű kristályos csapadék válik ki [6, 11, 23], mely igen stabil és 100 C°-on szárítható, szemben a 35 C° felett bomlékony $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyülettel [3].



2. ábra

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -gyártás folyamata a II. reakció alapján. 1. Semlegesítő kád. 2. Nutsche (gipsz szűrésére). 3. Lecsapó kád. 4. Nutsche ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ szűrésére). 5. Szárító (100 C°)

2. táblázat

A fém-ammónium-foszfátok elméleti összetétele

Vegyület neve és színe	Mólsúly	N%	P ₂ O ₅ %	Fém%	Izzítási veszteség %	
MgNH ₄ PO ₄ · 6 H ₂ O	fehér	245,4	5,71	28,92	9,91	54,65
MgNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	fehér	155,4	9,02	45,69	15,65	28,36
FeNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	zöld	186,9	7,5	37,98	29,89	19,29
ZnNH ₄ PO ₄	fehér	178,4	7,85	39,79	36,65	14,60
MnNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	rózsaszín	186,0	7,53	38,16	29,53	23,68
CuNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	kék	194,6	7,20	36,48	32,66	22,64
CoNH ₄ PO ₄ · H ₂ O	bíbor	190,0	7,37	37,36	31,03	23,25
(NH ₄) ₃ P(Mo ₃ O ₁₀) ₄	sárga	1876,5	2,24	3,78	61,36	4,16

A 6 mól kristályvíz-tartalmú magnézium-ammónium-foszfátot ma már nem is gyártják, a régi eljárások azonban még a 6 mól vizet tartalmazó termék előállítására vonatkoznak [4, 7, 10, 13, 14, 18, 19, 21, 22, 39]. Ezeknél az eljárásoknál lényegében az I. vagy a II. reakciót alkalmazták, a kicsapást azonban 50 °C alatti hőmérsékleten végezték. A 6 mól vízzel kristályosodó labilis termék állandósága bizonyos mértékben növelhető, ha a szemcséket valamilyen összefüggő bevonattal vonjuk be, pl. a szemcsék felületére keverés közben benzolos cerezin oldatot szárítunk [19]. Az így kapott termék 80 °C-on még állandó. A stabilizálás úgy is megoldható, hogy a hexahidrát vegyületet ammónia, ammóniumklorid, illetve ammóniumfoszfát vizes oldatában főzzük [16], amikor dehidratizálás folytán az MgNH₄PO₄ · H₂O forma képződik. A forró oldatból történő kicsapásnál a monoammónium-foszfát oldathoz részletekben adagoljuk a magnéziumkarbonát számított mennyiségét. A reakció befejeztével (10–15 perc) az oldat pH-ja 6,5 és 7 értékek közé áll be. A kicsapott és szárított termék 8% nitrogént és 44% P₂O₅-öt tartalmaz, vízben nem, csak citromsavban oldódó formában.

A gyártás sémáját A) és B) szakaszra bontva a 2. ábra szemlélteti. Az ábra alján az anyalúg — a P₂O₅ és N veszteség csökkentése céljából — foszforsav hozzáadása után a folyamatba visszavihető.

A magnézium-ammónium-foszfát kicsapásához magnéziumkarbonát helyett magnéziumhidrokarbonát, -hidroxid vagy -oxid is használható [11, 22, 32, 33]. A reakciósebesség azonban hidroxid és oxid használata esetén kisebb, mint karbonát esetén, ami a magnéziumhidroxid és -oxid kisebb oldhatóságára vezethető vissza.

A nyomelemek mint fém-ammónium-foszfátok

A magnéziumon kívül más két vegyértékű fémek is képeznek fém-ammónium-foszfátokat [4, 6, 7]. Ezek a fémek a következők: Fe, Zn, Mn, Cu, Co. A különféle fém-ammónium-foszfátok összetételét a 2. táblázat tartalmazza [6].

A táblázatból kitűnik, hogy a monohidrát a leggyakoribb forma, kivételt képez a cink-ammónium-foszfát, melynek vízmentes vegyülete stabilis. A táblázatban szerepel az ammónium-foszfát-molibdát is, mely összetételében eltér ugyan a fém-ammónium-foszfátok általános képletétől, oldhatóságban mégis hasonlít hozzájuk, továbbá a fémet, nitrogént és P₂O₅-öt szintén egy vegyületben tartalmazza.

A különféle fém-ammónium-foszfátok hasznosítható P₂O₅-tartalmának jellemzésére BRIDGER, SALUTSKY és STAROSTKA [6] az ammóniumcitrátban való oldhatóságot vizsgálták. Vizsgálataik szerint különösen jól oldódik ammóniumcitrátban a réz, kobalt és vas vegyület P₂O₅-tartalma, a cink és mangán vegyületé pedig kevésbé oldható (3. táblázat).

A fém-ammónium-foszfátok kis oldhatóságuknál fogva lassan ható műtrágyák. BRIDGER és társai az oldhatóságot 25 °C-on vízben, 0,001 n és 0,01 n HCl-ban vizsgálták. A vizsgálatokhoz 1 g 50 μ-nél kisebb szemcséjű anyagot használtak fel, melyet 250 ml oldószerrel 1 órán át rázogattak (4. táblázat). Az oldhatóságot az oldat P₂O₅-tartalma alapján számították.

Az oldhatóság idegen sók jelenlétében kismértékben nő [18]. Az oldhatóság növekedése a következő sorrendben növekedő: Nátriumklorid-ammóniumklorid-ammóniumszulfid-ammóniumoxalát. A fém-ammónium-foszfátok mint lassan ható műtrágyák nem toxikusak. Ennek igazolására

3. táblázat

Fém-ammónium-foszfátok citrát oldható P_2O_5 -tartalma

A vegyület neve	N%	Összes P_2O_5 %	Citrát oldható P_2O_5 %	Fém%
$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	8,3	44,6	43,1	14,8
$FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$	7,0	37,5	37,0	27,3
$ZnNH_4PO_4$	7,5	39,0	21,0	35,5
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	7,2	36,0	25,0	27,6
$CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$	7,0	36,0	35,9	30,0
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	6,9	38,0	38,0	27,0

4. táblázat

Fém-ammónium-foszfátok oldhatósága 25 °C-on

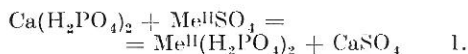
	Oldékonyság, g/100 ml		
	vízben	0,001 n HCl-ben	0,01 n HCl-ben
$MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$	0,018	0,033	0,178
$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0,014	0,022	0,120
$FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0,0095	0,013	0,067
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0,0038	0,026	0,097
$ZnNH_4PO_4$	0,0018	0,016	0,098
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0,0017	0,018	0,101
$CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0,0009	0,010	0,092

pl. 1 éves őszibarack fát 10 kg föld és 10 kg magnézium-ammónium-foszfát keverékébe ültettek és az őszibarackfára nézve semmi-féle károsodást nem észleltek. A vas-ammónium-foszfát igen jól bevált a vas-klorózis leküzdésére. Közvetlenül a talajba is adagolható és permetezőszerként is használható. A mangán-ammónium-foszfát nagyon alkalmas a meszes talajokon fellépő mangánhiány kiküszöbölésére. A fém-ammónium-foszfátok más műtrágyákkal is keverhetők. A keverésnek előnye, hogy a cink, magnézium és vas fenti vegyületeivel a műtrágya összetapadása kiküszöbölhető [6, 7].

A magnézium-ammónium-foszfát mint a kétvegyértékű nyomelemek hordozója

A fém-ammónium-foszfátok gyártása hasonló a magnézium-ammónium-foszfát előállításához és annak gyártási folyamatába beiktatható [1, 2, 20, 31]. Ha a kétvegyértékű fémeket (Me^{II}) szulfát alakban alkalmazzuk, a fém-ammónium-foszfátok

képződése a következő reakciókkal írható le:

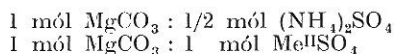


Az 1. reakció megfelel a korábban ismerttetett A₂) reakciónak, és így a 2. ábrán feltüntetett gyártási folyamat A) szakaszába tartozik. A kétvegyértékű nyomelemek szulfátjait tehát a foszforsavat és ammóniumsulfátot tartalmazó kiindulási oldatba adagoljuk úgy, hogy egy mól foszforsavra fél mól szulfát [(NH₄)₂SO₄ + Me^{II}SO₄] essen. Az oldathoz ezután 1 mól H₃PO₄ : 1/2 mól CaCO₃ arányban kalciumkarbonátot adunk. A nyomelemek – gipsz kicsapódása mellett – oldatban maradnak, ha az oldat pH-ja 3 és 4 értékek között van. Magasabb pH-n a gipsz nyomelemekkel szennyeződik. A nyomelemek magasabb pH-n való kicsapódása Me^{II}HPO₄ képződésével magyarázható, amely kis oldékonyságánál

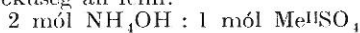
fogva részben a gipsszel együtt kiválik az oldatból.

A gyártás *A*) szakaszában tehát (2. ábra) olyan mono-ammonium-foszfát oldat képződik, mely a nyomelemeket mono-fém-foszfát alakban tartalmazza.

A 2. reakció ammóniát igényel, melyet a gyártás *B*) szakaszában a lecsapó kádba vezetünk. A lecsapó kádba tehát magnéziumkarbonátot és ammóniát adagolunk. Előbbi a mono-ammonium-foszfáttal, utóbbi pedig a mono-fém-foszfátokkal lép reakcióba és fém-ammonium-foszfát tartalmú magnézium-ammonium-foszfát csapódik ki, mely a nyomelemeket egyenletes eloszlásban tartalmazza. Ha eltekintünk az *A*) szakaszban fellepő minimális oldatvesztéségtől, a szükséges $MgCO_3$ -mennyisége a kiindulási oldat szulfát tartalmához a következőképpen viszonylik.



Nyomelemek távollétében ammóniára nincs szükség. Nyomelemek jelenlétében a 2. reakcióhoz ammónia szükséges. Az ammóniumhidroxid és a kiindulási oldat $Me^{II}SO_4$ -tartalma között a következő egyenértékűség áll fenn:



Az ammóniaszükséglet csökkentése

A 2. reakció ammónia szükséglete csökkenthető, ha a nyomelemeket nem a kiindulási oldathoz adjuk szulfát alakban, hanem a gyártás *B*) szakaszában a magnéziumkarbonátot részben a kétvegyértékű nyomelemek karbonátjaival, oxidjaival vagy hidroxidjaival helyettesítjük, a következő reakció-egyenlet alapján:



A reakció cink és mangán esetén csaknem teljes, réz és kobalt esetén azonban az oldat ammónium-tartalmának kb. 70%-a változatlanul megmarad. A réz és kobalt nyomelemeket tehát célszerű a gyártás *A*) szakaszában szulfát alakban alkalmazni, a cinket és mangánt pedig karbonát, oxid vagy hidroxid alakban a gyártás *B*) szakaszában a mono-ammonium-foszfát oldatba adagolni. A magnéziumkarbonát mennyiségét természetesen az alkalmazott cink- és mangánkarbonátnak megfelelő mértékben csökkentjük. Ha a négy nyomelemet egyenértékű mennyiségben alkalmazzuk, akkor így az ammóniaszükséglet a felére csökkenthető.

Cink és mangán nyersanyagként ipari hulladékot vagy ásványi anyagot is fel-

lehet használni (a ditionit gyártásánál képződő cinkhidroxid iszap vagy a karbonátos mangánére).

Nyomelem tartalmú magnézium-ammonium-foszfát gyártására a következő példát ismertetjük:

54 kg H_3PO_4 -et és 33 kg $(NH_4)_2SO_4$ -et 500 liter vízben oldunk, majd az oldathoz 2 kg $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ -t és 2,5 kg $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ -t adunk. Oldódás után az oldathoz keverés közben részletekben 27 kg $CaCO_3$ -t adagolunk és a zagyot 30 percig keverjük, majd vákuumban szűrjük. A szűrletet 90 °C-ra melegítjük, és keverés mellett a következő anyagokat adjuk hozzá: 2 kg $MnCO_3$, 2 kg $Zn(OH)_2$, 40 kg $MgCO_3$, 10 kg 25%-os NH_4OH (pH 6,5-ig). A keverést 90 °C-on 30 percig folytatjuk és a kristályos csapadékot vákuumban szűrjük, majd 100 °C-on szárítjuk. A kapott nyomelemes műtrágya 72 kg. Elemzési adatai a következők:

	Vízoldható	Citromsavban oldható
N%	0,18	8,1
P_2O_5 %	0,9	44,9
MgO %	nyomok	21,0
Cu%	„	0,7
Mn%	„	1,2
Zn%	„	1,8
Co%	„	0,55

A nyomelemes magnézium-ammonium-foszfát nitrogén- és káli-műtrágyákkal minden arányban keverhető. Szuperfoszfáttal keverve, a szuperfoszfát mennyisége nem haladhatja meg a 60–70%-ot, mert a citrátoldható komponensek (P_2O_5 , N, nyomelemek) részben vízoldhatóvá alakulnak.

ALMÁSSY GYULA és
GÁTI FERENC

Érkezett: 1965. február 23.

Irodalom

- [1] ALMÁSSY, Gy., GÁTI, F. & SCHEIBER, G.: Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya előállítására. Magyar Kémikusok Lapja. **19**. 571. 1964.
- [2] ALMÁSSY, Gy., GÁTI, F. & ZÁDOR, Gy.: Otrzyinywanie koncentratów nawozów fosforowych zawierających pierwiastki śladowe. Przemysł Chemiczny. Varsó **44/5**. 246—248. 1965

- [3] AUGER, V. & IVANOFF, N.: Étude de quelques phosphates du type PO_4 Me^{II} NH₄. *Compt. Rend.* **204**. 434. 1937.
- [4] BASSETT, H. & BEDWELL, W. L.: Untersuchungen der Phosphate I. Ammoniummagnesiumphosphat und verwandte Verbindungen. *J. Chem. Soc. London* 854. 1933. Ref.: *Chem. Zbl.* **2**. 3403. 1933.
- [5] BRIDGER, G. L. & GRACE, W. R.: Metal Ammonium Phosphates as Non-Burning Fertilizers. *Agric. Chem.* **16**. 26. 80. 1961.
- [6] BRIDGER, G. L., SALUTSKY, MURRELL, L. & STAROSTKA, R. W.: Metal Ammonium Phosphates as Fertilizers. *J. Agric. Food Chem.* **10**. 181. 1962.
- [7] CARO, J. H., FREEMAN, H. P. & MARSHALL, J. H. L.: Zinc Induced Caking in Mixed Fertilizer and Its Counteraction. *Agric. Chem.* **15**. 34. 1960.
- [8] GRACE, W. R.: Grace Offers „One-Shot” Fertilizer. *Agric. Chem.* **17**. 32, 74. 1962.
- [9] GRACEV, GRINSPAN & BABENKO: Zs. vszjeszojuznogo himiceszkogo obszesztva im. D. I. Mendelejeva. **7**. 513. 1962.
- [10] KIEHL, S. J. & HARDT, H. B.: The Dissociation Pressures of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate and Some Related Substances. *J. Amer. Chem. Soc.* **55**. 605. 1933.
- [11] KORICKAJA & REMEN, P. E.: Zs. vszeszojuznogo himiceszkogo obszesztva im. D. I. Mendelejeva. **7**. 520. 1962.
- [12] LEA, G. F. & SMITH, J. B.: Availability studies on magnesium in magnesian limestones, serpentine, olivine and magnesium ammonium phosphate. *Amer. Potato J.* **15**. 4. 1938.
- [13] MALJAROW, K. L. & MATSKEWITSCH, W. B.: Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in einigen Salzlösungen. *Z. Analyt. Chem.* **98**. 31. 1934.
- [14] MATIGNON, C. & KACHKAROFF, P.: Gleichzeitige Herstellung von Ammoniumphosphat und Calciumsalz. *Chem. Abstr.* **28**. 5188. 1934.
- [15] MACINTIRE, W. H. & MARSHALL, H. L.: Magnesium Ammonium Phosphate from Olivine and Rock Phosphate. *J. Agric. Food Chem.* **7**. 566. 1959.
- [16] TRAVERS, M. & PERRON, M.: Contribution a l'étude des orthophosphates simples et doubles des métaux. Propriétés du Phosphate Ammoniac-Magnésien. *Ann. Chim.* **10**. 170. 1924.
- [17] ULLMANN: *Enzyklopädie der Technischen Chemie.* **3**. 613. 1953.; **6**. 160. 1955.
- [18] UNCLES, R. F. & SMITH, G. B. L.: Solubility of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**. 699. 1946.
- [19] VOLFKOVICS, C. I., REMEN, P. E. & ROZENBERG, T. C.: Magniammoniofoszfát ego termiceszkaja ustojesivoszty i stabilizacija. *Zs. Prikladnoj Himii* **22**. 448. 1949.
- [20] ZÁDOR, GY., ALMÁSSY, GY. & VÉCSEY, Z.: Nyomelemes műtrágvák hazai gyártásának lehetőségei. OMF tanulmány 1964.
- Szabadalmak:*
- [21] Francia szabadalom. 714 227 sz. 1932.
- [22] Francia szabadalom. 738 847 sz. 1934.
- [23] Francia szabadalom. 1 123 660 sz. 1955.
- [24] Izraeli szabadalom. 16 589 sz.
- [25] Magyar szabadalom. 104 560 sz. 1932. Francia szab. 709 225 sz. 1931.
- [26] Magyar szabadalom. 104 820 sz. 1933.
- [27] Magyar szabadalom. 106 199 sz. 1933. Francia szab. 745 547 sz. 1932.
- [28] Magyar szabadalom. 106 576 sz. 1933. Angol szab. 379 433 sz. 1933.
- [29] Magyar szabadalom. 106 577 sz. 1933.
- [30] Magyar szabadalom. 107 116 sz. 1933.
- [31] Magyar szabadalom. BU-342 sz. 1964.
- [32] NSZK szabadalom. 908 014 sz. 1955.
- [33] NSZK szabadalom. 928 171 sz. 1955.
- [34] NSZK szabadalom. 939 814 sz. 1956.
- [35] NSZK szabadalom. 961 627 sz. 1957.
- [36] NSZK szabadalom. 965 332 sz. 1957.
- [37] NSZK szabadalom. 968 425 sz. 1958.
- [38] NSZK szabadalom. 1 013 668 sz. 1962.
- [39] Svájci szabadalom. 206 171 sz. 1938.