

## Radioaktív cinktartalmú foszforműtrágya előállítás

VARGA GYULA, GÁTI FERENC és ALMÁSSY GYULA

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete és Budapesti Vegyiművek, Budapest*

Ismeretes, hogy a talajokban kis mennyiségben jelenlevő mikrotápanyagok (réz, bór, mangán, molibdén, cink stb.) a növények zavartalan fejlődéséhez nélkülözhetetlenek. Az is közismert, hogy a növények mikroelem-igénye a makrotápanyagok ellátottsága arányában fokozódik. A talajok esetenkénti csekély, vagy nehezen mobilizálható mikroelem-tartalma és a műtrágyák egyre nagyobb arányú alkalmazása így világviszonylatban indokoltá teszi a mikrotápanyagokkal kapcsolatos agrokémiai kutatásokat ugyanúgy, mint a mikroelem-tartalmú műtrágyák gyártását.

Hazánkban a mikroelemes műtrágyák gyártását a Budapesti Vegyiművek (BVM) kezdeményezte [4]. A BVM kísérleti célra 1962 óta gyárt mikroelemeket (bór, cink, mangán, réz) tartalmazó (a mikroelem komponens vízoldható) szuperfoszfátot egyre növekvő mennyiségben, melyek mikroelem-tartalma fémre számítva 0,1–0,5% között változik. A gyártáshoz a BVM a drága import vegyszerek helyett ipari hulladékokat használ [2, 3, 4].

A BVM által gyártott mikroelemes foszforműtrágyákat tenyészedény és szabadföldi kísérletekben egyaránt felhasználják. A mikroelemes trágyákkal folytatott kutatások egy részénél azonban nagy mennyiségű kísérőanyag mellett a mikroelemek igen csekély mennyiségeit kell meghatározni, ami a hagyományos módszerekkel eléggé körülményes. Különösen vonatkozik ez a cinkre. Mikroelem komponensen jelzett mikroelemes trágyák alkalmazása az ilyenféle metodikai nehézséget kiküszöböli. Ezek a szempontok tették szükségessé, hogy a BVM által gyártott cinktartalmú szuperfoszfáttal egyező kémiai összetételű mikroelemes foszfortrágya jelzett formában történő előállításával foglalkozunk.

### Kísérleti rész

Jelzett cinktartalmú szuperfoszfát előállításához a BVM által gyártott érlelt szuperfoszfátot használtunk fel, melynek vízoldható foszfortartalma 18,3%, szabadsavtartalma ( $P_2O_5$ -ban kifejezve) 4,3% volt.

Kísérleti célra olyan  $Zn^{65}$ -el jelzett szuperfoszfátot állítottunk elő, melyben a cink koncentrációja 0,1, 0,5 és 1,0%, míg a  $Zn^{65}$  aktivitás 0,711 gszuperfoszfátra vonatkoztatva 2, 10, ill. 20  $\mu C$  volt. A cink cinkszulfát, ill. cinkkarbonát formájában volt a szuperfoszfáthoz keverve. A cinkizotóp cinkszulfát formájában állott rendelkezésünkre, amely mikrocurienként 0,0135 mg cink hordozót tartalmazott. Az aktív cinkkarbonátot is ebből az oldatból állítottuk elő, nátriumkarbonáttal való lecsapás útján.

Az aktív trágya előállítása folyamán az alapvető technikai nehézséget az jelentette, hogy 2–3 nagyságrenddel kisebb mennyiségű cink vegyületet kellett a szuperfoszfáttal egyenletesen elkevernünk. Nehezítette a feladat megoldását az is, hogy az aktív cinkszulfátot, ill. cinkkarbonátot a gyári technológiának megfelelően, szilárd alakban a szuperfoszfát nedvesítése nélkül kellett a jelző szuperfoszfáthoz adnunk. A feladatot az alábbi módon oldottuk meg:

Az aktív cinkszulfát oldatból olyan mennyiséget vettünk ki, hogy a kísérlethez tenyészedényenként szükséges 2, 10, ill. 20  $\mu C$  aktivitás biztosítva legyen. Az aktív oldatokat olyan mennyiségű inaktív cinkszulfát oldatokhoz adtuk (a hordozó cink mennyiségének figyelembevételével), hogy a végtermékben a cink koncentrációja a kívánt 0,1, 0,5, ill. 1,0% értékeknek feleljen meg (I. típusú trágya). Az így elkészített oldatokat megfelelő edényzetben egyrészt az alkalmazandó szuperfoszfát

1. táblázat

## A radioaktív foszfátműtrágya elkészítésének programja

(1) Műveleti sorrend és anyagszükséglet	(2) Műtrágyatípus, Zn koncentráció %							
	I.		II.		I.		II.	
	0,1		0,5		1,0		1,0	
a) Homokszükséglet g	4,865	4,865	4,865	4,865	15,29	15,29		
b) Cinkszükséglet mg	4,676	4,676	23,380	23,380	146,96	146,96		
c) Zn <sup>66</sup> szükséglet $\mu$ C	14	14	70	70	440	440		
d) Nátriumkarbonát- szükséglet mg	—	7,9	—	39,5	—	248,0		
e) Bepárlás								
f) Homogenizálás								
g) Szuperfoszfát-szükséglet g	4,865	4,865	4,865	4,865	15,29	15,29		
h) Homogenizálás								
i) Szétoztás g/tenyészedény	$5 \times 1,39$	$5 \times 1,39$	$5 \times 1,39$	$5 \times 1,39$	$20 \times 1,39$	$20 \times 1,39$		
j) Maradék a minősítéshez g	$\approx 2,78$	$\approx 2,78$	$\approx 2,78$	$\approx 2,78$	$\approx 2,78$	$\approx 2,78$		

mennyiségével azonos mennyiségű finomra örölt mosott homokhoz adtuk és homokfürdőn keverés közben arra rápároltuk, másrészt az aktív cinkszulfát oldatokból nátriumkarbonát segítségével 7,5 pH mellett leválasztott csapadékokkal végeztük el ugyanezt a műveletet (II. típusú trágya). Bepárlás után az aktív homokot dörzscsészében homogenizáltuk. Az így előkészített anyaghoz végül számított mennyiségű szuperfoszfátot adtunk és homogenizáltuk. Ezzel a megoldással elértük azt, hogy az összekeverendő aktív Zn-tartalmú homok és inaktív műtrágya súlyaránya optimális (1 : 1) volt. A gyártás folyamatát, az alkalmazott inaktív és aktív cink-, homok-, nátriumkarbonát- és szuperfoszfátmennyiségeket az 1. táblázat tartalmazza.

A homogenizálás befejezése után elvégeztük az előállított jelzett trágya minősítését. A minősítés során az alábbiakat vizsgáltuk meg:

1. Sikerült-e a cinket a szuperfoszfát-tal homogéne elkevernünk?

2. A jelzett trágyában az aktivitások aránya valóban megfelel-e a kívánt 2 : 10 : 20 aránynak?

3. Milyen a kétféle típusú műtrágyában a cink oldhatósága?

Az 1. és 2. pont alatt vázolt feladatok megoldása érdekében a jelzett műtrágyák

teljes mennyiségét felhasználva, a kezelések és ismétlések számának megfelelően elosztva lemértük az egy-egy tenyész-edény beállításához szükséges trágya aktivitását. Mérési adataink alapján számítást végeztünk arra vonatkozóan, hogy a tenyészedenyenkénti 2  $\mu$ C átlagra számolva az egyes kezelésekhöz bemért trágyaadagok átlagos aktivitása között van-e 5%-os valószínűségi szinten szignifikáns különbség. A számítás eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

A homogenitásvizsgálat eredménytáblázatából (2. táblázat) megállapíthatjuk, hogy sem az I. és II. típusú műtrágyák átlagértékei közötti különbségek, sem az I., ill. II. típusú műtrágyákon belüli különbségek, de azok egyesített átlagainak (I. + II.) különbségei sem szignifikánsak az adott valószínűségi szinten.

Statistikai elemzés alapján tehát megállapíthatjuk, hogy a jelző cinkizotóp a jelzett szuperfoszfátban egyenletesen (homogéne) van elosztva és a kísérletben megkívánt aktivitások valóban megfelelnek a 2 : 10 : 20 aránynak.

A 3. pont alatt vázolt feladat megoldásához az I., ill. II. típusú, különböző cinkkoncentrációjú jelzett szuperfoszfátokból vizes kivonatokat készítettünk (1 g anyagot 50 ml desztillált vízben oldottunk) és a

2. táblázat

**Homogenitás vizsgálat eredménytáblázata**  
**A műtrágya típusa (I., II.), a cink koncentrációja 0<sub>0</sub>-ban**

Zn%	I.	II.	Különbőség	SzD <sub>5%</sub>	I. + II. átlaga
0,1	83,7	84,1	-0,4	1,60	83,9
0,5	83,0	83,2	-0,2		83,1
1,0	84,0	83,7	-0,3	0,80	83,8
SzD <sub>5%</sub> { 1,60 (0,1 és 0,5 között) 1,26 (1,0-0,1 vagy 0,5 között)					0,9
Átlag	83,56	83,66	-0,1	0,65	83,6

3. táblázat

**Az oldékonysági vizsgálat eredménytáblázata**

(1) Zink %	(2) Műtrágyatípusok	
	I	II
	Imp/sec*	
0,1	32,7	33,0
	32,8	32,5
0,5	154,0	154,0
	153,9	154,0
1,0	302,0	299,0
	298,0	301,0

\* A háttérimpulzusok száma: 3,5 imp/sec

**Összefoglalás**

Laboratóriumi eljárást ismertetünk Zn<sup>65</sup>-el jelzett cinktartalmú szuperfoszfát előállítására. Az ismertetett eljárással két-féle típusú cinktartalmú szuperfoszfátot állítottunk elő. Az egyik esetben radioaktív cinkszulfátot, míg a másik esetben radioaktív cinkkarbonátot vittünk megfelelő módon az érlelt szuperfoszfátba. Megállapítottuk, hogy az ismertetett eljárással készített radioaktív műtrágyában a jelző cinkizotóp homogénen oszlik el és így az kísérleti célra felhasználható. Oldékonysági vizsgálattal kimutattuk, hogy a cink oldhatósága mindkét típusú műtrágyában azonos. Vizsgálataink eredményei alátámasztják a Budapesti Vegyiművek által kezdeményezett gyártástechnológia helyességét, mely során a drága import-cinkszulfátot hazai ipari hulladékanyaggal (kiizzított cinkiszap) helyettesítik.

**Irodalom**

- [1] ALMÁSSY, GY., GÁTI, F. & ZÁDOR, GY.: Otrzymywanie koncentratów nawozów fosforowych zawierających pierwiastki śladowe Przemysł Chemiczny. 44. 246-248. 1965.
- [2] ALMÁSSY, GY., ZÁDOR, GY., ANTAL, J., ORSÁNYI, L.-NÉ & GÁTI, F.: Eljárás gyorsan ható nyomelemtartalmú összesített szuperfoszfát műtrágya előállítására. Magyar szabadtanom. 133028/1964.
- [3] ALMÁSSY, GY., ZÁDOR, GY., GÁTI, F. & ANTAL, J.: Kísérletek nyomelemtartalmú műtrágyák előállítására. Agrokémia és Talajtan. 14. 125-128. 1965.
- [4] ZÁDOR, GY., ALMÁSSY, GY. & VÉCSEY, B.: Nyomelemes műtrágyák hazai gyártásának lehetősége. OMFB tanulmány 763/1964.

Érkezett: 1967. augusztus 31.

vizes kivonatok alikvot részleteinek aktivítását lemértük. Mérési eredményeinket a 3. táblázatban összesítettük. A táblázatban feltüntetett adatok statisztikai értékelésére nem volt szükség, mivel anélkül is látható, hogy az I. és II. típusú műtrágyák oldékonysági viszonyai teljesen azonosak. Ez azt jelenti, hogy a szuperfoszfát szabad-savtartalmú s a cinkkarbonát között lejátszó kémiai reakció eredményeként a cinkkarbonát cinkje vízoldhatóvá alakult. Műtrágyagyártás szempontjából nézve ez azt jelenti, hogy a viszonylag drága tiszta cinkszulfát ipari hulladékanyagokkal (pl. kiizzított cinkiszap) helyettesíthető. Ez a körülmény indokoltá teszi a BVM által kezdeményezett gyártástechnológia alkalmazását, mely szerint leggazdaságosabban az ipari hulladékok (cinkiszap) felhasználásával állítható elő nyomelemes műtrágya.

## The Production of Radio-Active, Zn-Containing Fertilizer

GY. VARGA, F. GÁTI and GY. ALMÁSSY

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences and  
"Budapest Chemical Works" Budapest

### Summary

For experimental purposes two types of radio-active Zn-containing superphosphate of the same specific activity (the zinc concentrations were 0,1%, 0,5% and 1,0%, respectively) were prepared by the following process:

Inactive zinc sulphate was added into active zinc sulphate solution. Half of the solution prepared this way was added to finely ground, washed quartz sand. After evaporation it was homogenized (type I fertilizer). The same procedure was carried out with precipitates obtained from the other part of the solution by means of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at 7,5 pH (type fertilizer II). Then incubated superphosphate was added to the active sand (their weight ratio was 1 : 1) and the whole material was homogenized in a ball grinder. The active fertilizer prepared this way was divided as indicated in Table 1/i, and the activities of the separate fertilizer doses were measured. The obtained data were evaluated with statistical methods and it was established that the labelling zinc isotope is homogeneously dispersed in the radio-active fertilizer prepared with the given procedure and that the specific activities (referred to  $\text{Zn}^{65}$ ) of the fertilizers with various zinc concentrations are identical within the error band. Thus the prepared radio-active fertilizer may be used for the given experimental purpose.

It was demonstrated with solubility tests (1 g active fertilizer was dissolved in

50 ml distilled water and the activities of aliquot parts of the aqueous extracts were measured) that the solubility of zinc was the same in both types of the fertilizer. This proves that the zinc of zinc carbonate reacting upon the free acid content of superphosphate became water soluble. On the basis of the above mentioned facts the conclusion may be drawn that the adoption of the manufacturing process proposed by the Budapest Chemical Works for the production of quick-acting, zinc containing superphosphate is desirable and fully justified because it makes it possible that industrial refuse (ignited zinc sludge) may be used instead of chemically pure zinc sulphate.

*Table 1.* Programme of the preparation of radio-active fertilizer. (1) Working order and necessary materials. *a)* required amount of sand, *b)* required amount of inactive zinc, *mg*, *c)* required amount of  $\text{Zn}^{65}$ ,  $\mu\text{C}$ , *d)* required amount of sodium carbonate, *mg*, *e)* evaporation, *f)* homogenization, *g)* required amount of superphosphate, *g*, *h)* homogenization, *i)* division, *g/pot*, *j)* remnants for qualification, *g*. (2) Type of fertilizer, II.

*Table 2.* Data of the homogeneity tests. (Type of fertilizer (I, II) and the Zn concentration in per cent)

*Table 3.* Data of solubility tests. (1) Zn% (2) Type of fertilizer (I, II) \* background impulse.

## Herstellung von radioaktivem zinkhaltigem Phosphormineraldünger

GY. VARGA, F. GÁTI und GY. ALMÁSSY

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrarkulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und  
„Budapest Chemiewerke“, Budapest

### Zusammenfassung

Mit folgendem Verfahren wird für Versuchszwecke radioaktives Zink enthaltendes Superphosphat in zwei Typen, von 0,1, 0,5 und 1,0% Zinkgehalt und gleichmässiger spezifischer Aktivität hergestellt:

Zu einer aktiven Zinksulfatlösung wurde inaktives Zinksulfat beigelegt. Die Hälfte der Lösung wurde auf eine entsprechende Menge fein gemahlene, gewaschene Quarzsand pipettiert und eingedämpft. Nachher wurde homogenisiert

(I. Typ). Aus der zweiten Hälfte der aktiven Zinksulfatlösung wurde bei pH 7,5 das Zink-Karbonat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt und die Fällung auf dieselbe Weise wie bei Typ I. behandelt (II. Typ). Nachher wurde der aktive Sand im Gewichtsverhältnis 1:1 mit gereiftem Superphosphat in einer Kugelmühle homogenisiert. Der so hergestellte aktive Mineraldünger wurde laut Tab. 1. Punkt *i*) verteilt und die Aktivität der einzelnen Dosen gemessen. Die erhaltenen Werte werden statistisch geprüft und so die gleichmässige Zn-Isotopverteilung des durch die beschriebene Methode hergestellten Mineraldüngers und die Übereinstimmung der auf  $^{65}\text{Zn}$  bezogenen spezifischen Aktivitäten der Mineraldünger mit verschiedener Zinkkonzentration innerhalb der Fehlergrenzen ermittelt.

Mit Löslichkeitsuntersuchungen (1 g aktiver Dünger wurde in 50 ml dest. Wasser gelöst und die Aktivität der aliquoten Teile gemessen) wurde nachgewiesen, dass die Löslichkeit des Zinkes bei beiden Mineraldüngertypen gleich gross ist. Dies lässt die Folge ziehen, dass das Zink des Zinkkarbonates mit der freien

Säure des Superphosphates reagierte und dadurch in eine wasserlösliche Form überging. Daraus kann die Folgerung gezogen werden, dass die von den Chemiewerken „Budapesti Vegyiművek“ vorgeschlagene Technologie für die Herstellung von schnellwirkendem, zinkhaltigem Superphosphat durch die Anwendung eines Abfallproduktes (ausgeglühter Zinkschlamm) statt des chemisch reinen Zinksulfats, begründet ist.

Tab. 1. Verlauf der radioaktiven Mineraldüngerherstellung. (1) Arbeitsgang und Materialienbedarf; *a*) Sandbedarf, g; *b*) inaktiver Zinkbedarf, mg; *c*)  $^{65}\text{Zn}$ -Bedarf,  $\mu\text{C}$ ; *d*) Natriumkarbonatbedarf, mg; *e*) Eindampfung; *f*) Homogenisierung; *g*) Superphosphatbedarf, g; *h*) Homogenisierung; *i*) Verteilung in die Gefässe, g; *j*) Rest zur Qualifikation, g; (2) Mineraldüngertypen I. und II.; Zn%

Tab. 2. Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung. (Mineraldüngertypen I und II; Zn%)

Tab. 3. Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung. (1) Zn% (2) Mineraldüngertypen (I. und II.) \* Zahl der Untergrundimpulse.

## Изготовление фосфорных минеральных удобрений меченных радиоактивным цинком

Д. ВАРГА, Ф. ГАТИ и Д. АЛМАШИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии и Будапештский Химический комбинат, Будапешт

### Резюме

Авторы, с целью использования в опытах, изготовили два типа суперфосфата с концентрацией цинка 0,1%, 0,5% и 1,0% одинаковой удельной радиоактивностью по следующему способу:

Добавляя к активному раствору сернокислого цинка неактивный сернокислый цинк, половинную часть раствора наносили на определенное количество промытого кварцевого мелкозернистого песка и выпаривали, затем гомогенизировали (I тип удобрений). Тот же прием проводили с осадком, выделенным карбонатом натрия при pH 7,5 из оставшегося активного раствора (II тип удобрений). Затем активный песок в весовом соотношении 1:1 перемешивался с определенным количеством выдержанного суперфосфата на шариковой мельнице. Приготовленное таким образом активное удобрение разделяют на основании пункта *i*) таблицы № 1 и измеряют активность отдельных порций удобрений.

Оценивая статистическим методом данные измерений, установили, что: применяемый для мечения изотоп цинка в радиоактивных удобрениях, изготовленных указанным способом, распределяется равномерно и удельная активность удобрений с различной концентрацией цинка, относительно  $\text{Zn}^{65}$ , одинакова на одном и том же уровне погрешности. Таким образом, изготовленные радиоактивные удобрения могут быть использованы в целях данного опыта.

Изучая растворимость (1 г радиоактивного удобрения растворяли в 50 мл дистиллированной воды и измеряли активность аликвотной части фильтрата) показали, что оба типа удобрений обладают одинаковой растворимостью цинка. Это подтверждает и то, что цинк из карбоната цинка, реагируя со свободной кислотой суперфосфата, переходит в растворимое состояние. На этом основании сделали вывод, что для изготовления быстродействующего, содержащего

цинк суперфосфата обосновано применение технологии производства, начатое по инициативе Будапештского Химического Комбината, по которой химически чистый сульфат цинка заменяется промышленными отходами (прокленный цинковый ил).

*Табл. 1.* Программа изготовления радиоактивного удобрения. (1) Порядок проведения операций и необходимые материалы. а) Потребность песка в г. б) Потребность инактивного цинка в мг. с) Потребность радиоактивного цинка в  $\mu\text{C}$ . д) По-

требность карбоната натрия в мг. е) Выпаривание. ф) Гомогенизация. и) Отмеривание, вегетационные сосуды. j) Остаток в г для оценки. (2) Типы минеральных удобрений I, II, Zn%

*Табл. 2.* Данные по изучению однородности. (Типы минеральных удобрений I, II; Zn%).

*Табл. 3.* Результаты исследования растворимости. (1) Zn%. (2) Типы минеральных удобрений I, II. \* Число импульсов фона.