

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11)

195943

Bejelentés napja: (22) 1984.08.31. (21) (3305/84)

(89): 236,371; CS

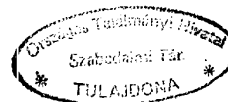
Elsőbbsége: (33) CS (32) 1983.08.31.

(31) (PV 6283-83)

Nemzetközi
osztályozás:
(51) NSZO
C 05 G 1/00

Közzététel napja: (41) (42) 1985.07.29.

Megjelent: (45) 1989.03.15.



Feltalálók: (72)

Teren Ján, Hutár Eduard, Pozsony,

Valenta Rudolf, Dvořák Jan, Breclav, CS

Szabadalmas: (73)

Vyskumny ustav chemickej

technologie vyskumná a

vyvojová organizácia Bratislava,
Pozsony, CS

(54) NITROGÉN-, FOSZFOR- ÉS KÉNTARTALMÚ FOLYÉKONY, OLDAT TÍPUSÚ MŰTRÁGYA

1

(57) KIVONAT

A találmány tárgya nitrogén-foszfor-
-kén-alapú folyékony műtrágya, amely 35,0-
-49,0 tömeg% kondenzált ammónium-foszfát
olvadékot tartalmaz, amely 15,0-85,0 tömeg%
 $(\text{NH}_4)_m\text{H}_3-\text{mPO}_4$ -ből és 15,0-85,0 tömeg%
 $(\text{NH}_4)_m\text{H}_{(m+2)}-\text{mP}_2\text{O}_{3m+1}$ -ből áll, tartalmaz to-
vábbá 0,2-20,7 tömeg% ammónium-szulfátot és
30,3-64,8 tömeg% folyékony ammóniát vagy
olyan elegyet, amely a folyékony ammónia
mellett nátrium-bentonitot, ligninszulfonsav-
-származékot tartalmaz, továbbá a nyers-
anyagokkal bevitt szennyeződések tartal-
maz, továbbá adott esetben karbamidot is
tartalmazhat, a nem-hígított oldat pH-ja
20 °C-on 5 és 7,5 közötti, fajlagos tömege
20 °C-on 1200 és 1395 kg/m³ közötti.

195943

A találmány tárgya nitrogén-, foszfor- és kén-tartalmú folyékony, oldat típusú műtrágya, amely bentonittal stabilizált, és amely monofoszfátokat, kondenzált ammónium-foszfátokat és ammónium-szulfátot tartalmaz.

A növények alapvető tápanyagai mellett a növekedéshez mindig kiegészítő biogén elemekre van szükség, amelyek között a kénnek megkülönböztetett szerepe van.

Régóta ismert, hogy a kén a fontos növényi tápelemekhez tartozik, de a kénhiányt behatóan nem tanulmányozták egészen a legutóbbi évekig.

Régebben a kén, a kalciummal és a magnéziummal együtt az úgynevezett másodlagos növényi tápelemekhez sorolták, jelenleg azonban egyre gyakrabban a negyedik legfontosabb biogén elemként említik (Hester B., „Sulphur - The Four Major Nutrient?”, Solutions, 1979. november-december). A talajban és a növényekben jelentkező kénhiány fő okaiként a következő tényeket említik:

- a mezőgazdasági termények állandó termesztése nagyobb mennyiségű növényi tápanyagokat kíván;
- nagy töménységű szintetikus trágyák fokozott alkalmazása, amelyek nem tartalmaznak ként;
- a nagy kén-tartalmú tüzelőanyagok csökkenése és a környezetszennyezési követelmények szigorodása, ami a növények által asszimilálható, kén-tartalmú vegyületek talajban történő tárolódásának csökkenését eredményezi;
- a kén-tartalmú fungicidek alkalmazásának csökkenése;
- a szerves komponens általános csökkenése néhány talajban (Notverdt J. J., „Identifying and correcting sulphur deficiencies in crop plants”, Crops and Soil Magazine, 1981. június-július, 11-14. oldal).

Agrokémikusok szerint a termesztett növényeknek az egészséges fejlődésükhöz ugyanannyi kénre van szükségük, mint foszforra, sőt néhány speciális, mezőgazdaságilag fontos növénynek többre (Beaton J. D., „Tracing Down Sulphur Deficiencies - A Tricky Business”, Solution, 1980. november-december).

A kén-trágyázás fontosságát nem régen bizonyították Csehszlovákiában is, így például a nyitrai VSP (Mezőgazdasági Egyetem) kutatásai szántóföldi körülmények között bizonyították (Ipari trágyák hasznosításának VIII. szemináriuma - előadások gyűjteménye, Michalovce, 1982. január 27-29., 146-155. oldal), hogy különösen az őszi búza új fajtái több ként igényelnek, mint foszfort. Úgy találták továbbá, hogy az őszi árpa érzékenyebben reagál a kén-tartalmú trágyákra, mint a káliumtartalmúakra. Néhány amerikai szerző azt állítja, hogy kevert trágyák alkalmazásá-

nak szélesítésével a kénrel végzett trágyázás kifizetődik és szükséges.

Különösen magas a kén iránti igény a hüvelyesek, olajos növények, hagymások és néhány kapásnövény esetén.

Igy például a szakirodalomban az olvasható, hogy lucerna esetén kénrel végzett trágyázással 500-1000%-os termésmnövekedést értek el, míg átlagosan 50-500%-os növekedés az általános. Jelentős érzékenység figyelhető meg a kén-tartalmú trágyák iránt kukorica, búza, cirok, zab, rizs, szójabab, földimogyoró, napraforgó, repce, gyapott, dohány, fűfélék, káposzta, burgonya, hagyma és fokhagyma esetén is.

Az ipari trágyák kén-tartalma elősegíti az alapvető növényi tápanyagok felvételét a növények által. A kiterjedt, hosszú ideig tartó mezőgazdasági vizsgálatok alapján a szakirodalomban az olvasható, hogy az alkalmazott foszfor lehető legjobb hatékonyságának elérésére tanácsos a $P_2O_5 : S$ tömegarányt 3 : 1 értéken tartani. Az alkalmazott nitrogén maximális hatékonysága akkor remélhető, ha az $N : S$ tömegarány mintegy 5 („Beaton J. D., Sulphur - One Key to High Yields in Small and Coarse Grains”, Solution, 1980. november-december).

Annak ellenére, hogy a kén részt vesz a növényi fehérjék képződésében, amit aligha lehet helyettesíteni, a növények táplálásában a megfelelő ellátásra eddig még nem fordítottak figyelmet (Mengel E., Kyrkby E. A., „Principles of Plant Nutrition”, Ed. International Potash Institute, Wirblaufen-Bern, Svájc, 1978).

A folyékony műtrágyák ipari előállítása és alkalmazása az úgynevezett alapvető nitrogén és nitrogén-foszfát trágyák nagy mennyiségű termelésén alapszik, amelyek kén-tartalma elhanyagolható.

A viz - NH_3 - $(NH_4)_3H_3PO_4$ - $(NH_4)_2H_{(n-2)}-P_nO_{3n+1}$ - $(NH_4)_2SO_4$ rendszer fázisegyensúlyának tanulmányozásával úgy találtuk, hogy a fenti problémák, amelyek az úgynevezett alaptípusú modern, folyékony nitrogén-foszfát-műtrágyák növények által felvehető kén-tartalmának kiegészítésével kapcsolatosak, hatékonyan megoldhatók a találmány szerinti folyékony nitrogén-foszfor-kén-bázisú műtrágyák alkalmazásával.

A találmány szerinti folyékony műtrágyák lehetnek tiszták, vagy lehetnek nátrium-bentonittal stabilizálva, ammónium-monofoszfátokat és kondenzált ammónium-foszfátokat, továbbá ammónium-szulfátot tartalmaznak, és a találmány értelmében 35,0-49,0 tömeg% kondenzált ammónium-foszfátot tartalmaznak olvadék formájában, amely 15,0-85,0 tömeg% $(NH_4)_3H_3PO_4$ -ból és 15,0-85,0 tömeg% $(NH_4)_2H_{(n-2)}-P_nO_{3n+1}$ -ből áll, tartalmaznak továbbá 0,2-20,7 tömeg% ammónium-szulfátot és 30,3-64,8 tömeg% folyékony ammóniát vagy egy olyan elegyet, amely a folyékony ammónia mellett nátrium-bentonitot

tartalmaz, vagy ezen kívül ligninszulfonsav-származékokat, valamint olyan szennyezőket, amelyek a nyersanyagokkal kerülnek a folyékony műtrágyába.

A folyékony műtrágya tartalmazhat továbbá karbamidot is. A folyékony, nem hígított műtrágya pH-ja 20 °C-on 5 és 7,5 közötti, fajlagos tömege 20 °C-on 1220 és 1395 kg/m³ közötti.

A találmány értelmében a folyékony műtrágya N+P₂O₅+S tartalma 20 °C-on legalább 400 kg és legfeljebb 635 kg köbméterenként.

A találmány szerinti folyékony, nitrogén-foszfor-kén-bázisú műtrágyákat, amelyek lehetnek tiszták vagy lehetnek nátrium-bentonittal stabilizálva, előnyösen a 5615-83 bejelentési számú csehszlovák szerzői tanúsítvány szerinti módon állítjuk elő, és pedig úgy, hogy a foszforsav magas hőmérsékleten ammóniagázzal végzett reagáltatásának forró reakcióelegyét folyamatosan kén-oxidok vagy

azok polimerizációjának és hidratálásának terméke jelenlétében oldjuk.

A találmány szerinti megoldást közelebb-ről, a következő példákkal szemléltetjük, a korlátozás szándéka nélkül.

1-29. példa

Néhány, különböző foszfor-kéntartalmú NP és NPS oldatot készítettünk laboratóriumi körülmények között úgy, hogy a foszforsav ammóniagázzal végzett magashőmérsékletű semlegesítésével előállított kondenzált ammónium-foszfát (alfa) olvadékokat p. a. tisztaságú ammónium-szulfáttal együtt folyékony ammóniában oldottuk.

Kétféle ilyen olvadékot használtunk, amelyek a monofoszfát kondenzált foszfáttá történő konverziófokában különböztek egymástól. Az olvadékok összetételét kémiaiilag határoztuk meg:

Olvadékok száma

Összes ammónia-nitrogén tartalom (N%)
Összes foszfortartalom (P₂O₅%)
Monofoszfát formájában
megkötött foszfortartalom (P₂O₅%)
Monofoszfát kondenzált alfa-ammónium-foszfáttá történt konverziójának foka (%)

I. II.

14.46 13.60
63.86 66.0₁
31.92 20.87
50.00 68.4

Minden oldat mintához állandó mennyiségű (150,0 g) olvadékot használtunk, az ammónium-szulfát és a folyékony ammónia mennyiségét úgy választottuk meg, hogy a meghatározott P₂O₅ tartalom (24, 26, 28, 30, 32 és 34 tömeg% P₂O₅), valamint a meghatározott kén-tartalom (0, 1, 2, 3, 4, 5 tömeg% S), ne változzon.

A nem-hígított oldat pH-ját 6,5 kvázi-konstans értéken tartottuk ammóniagáz adagolásával (pH-méterrel meghatározva). Az így készített tiszta oldatokat (amelyek szilárd, kristályos fázist nem tartalmaztak) hosszú tárolással vizsgáltuk, kvázi-izotermális viszo-

nyok között forró levegős termosztátban 42 °C-on, hűtődobozban (+12 °C-on) és fagyaszűtődobozban (-13°C-on). Az egyes mintáknak megmértük a fajlagos tömegét is. Az 1-23. mintákat (1-18. példa) az I. olvadékkal készítettük, amelynek a monofoszfát kondenzált foszfátokká történő konverziófoka 50%. A 30-39. minták (19-26. példa) előállításához a II. olvadékot használtuk, amelynek konverziófoka 68,4%.

Az említett, folyékony NPS műtrágyák mintáinak jellemzőit a következő táblázatban foglaltuk össze.

Táblázat

Példaszám	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mintaszám - kísérlet száma	1	2	3	4	28	6	7	8	9	11
A tiszta tápelemek kívánt mennyisége										
P ₂ O ₅ (tömeg%)	24	24	24	24	24	26	26	26	26	28
S (tömeg%)	0	1	2	3	4	0	1	2	3	0
Az oldat összetétele kémiaiilag meghatározva										
N (tömeg%)	7.095	7.88	8.72	10.27	10.68	8.14	8.98	9.80	10.49	8.33
P ₂ O ₅ (tömeg%)	24.23	23.62	23.67	23.62	23.58	26.11	26.25	25.87	25.42	27.40
S (tömeg%)	0	1.16	2.30	3.37	4.16	0	1.19	2.34	3.15	0
	47.5	46.5	46.2	47.0	47.0	49.2	49.6	43.6	49.4	46.7
Fajlagos tömeg										
20 °C - kg/m ³	1243.9	1266.0	1290.6	1316.7	1344.8	1269.3	1294.8	1315.2	1328.1	1287.3
Két hónapi tárolás utáni eredmények										
forró levegős termosztát (42 °C)	R	R	R	R	R	R	R	R	R	K
hűtődoboz (+12 °C)	R	R	R	R	K	R	R	R	R	R
fagyasztódoboz (-13 °C)	R	R	K	R	K	R	R	K	R	R
pH (nem-hígított oldat)	6.35	6.34	6.25	6.56	6.50	6.58	6.55	6.58	6.61	6.57
A tiszta tápelemek valóságos mennyisége kg/m ³ - 20 °C										
N	88.2	99.8	112.6	135.1	143.6	103.3	116.3	128.9	139.3	107.2
P ₂ O ₅	301.4	299.0	305.5	310.8	316.4	338.1	339.9	340.2	337.0	352.7
S	0	14.7	29.7	44.3	55.9	0	15.4	30.8	41.8	0
N + P ₂ O ₅ + S (kg/m ³)	389.6	413.5	447.8	490.2	515.9	441.4	471.6	499.9	518.7	459.9

Példaszám	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Mintaszám - kísérlet száma	32	34	35	36	38	39	42	43	44
A tiszta tápelemek kívánt mennyisége									
P ₂ O ₅ (tömeg%)	26	28	28	28	30	30	32	32	32
S (tömeg%)	4	0	2	3	0	2	0	1	2
Az oldat összetétele kémiaiilag meghatározva									
N (tömeg%)	11.35	8.38	10.13	11.01	9.04	10.70	10.02	10.68	11.
P ₂ O ₅ (tömeg%)	25.63	27.25	27.25	27.15	29.44	28.67	31.02	31.25	31.
S (tömeg%)	4.26	0	2.12	3.28	0	2.09	0	1.07	2.
%	66.7	67.3	67.5	67.0	67.4	66.8	66.6	66.7	66.
Fajlagos tömeg 420 °C - kg/m ³	1361.6	1286.6	1334.7	1355.9	1311.5	1355.5	1330.4	1350.3	1369.

Két hónapi tárolás utáni
eredmények
forró levegős termosztát (42 °C)
hűtődoboz (+12 °C)
fagyasztódoboz (-13 °C)
pH (nem-hígított oldat)

Példaszám	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Mintaszám - kísérlet száma	12	13	16	17	18	21	22	23	30	31
A tiszta tápelemek valóságos mennyisége kg/m ³ -20 °C										
N	154.5	107.8	135.2	149.3	118.6	145.0	133.3	144.2	156.0	
P ₂ O ₅	349.0	350.6	363.7	368.1	383.1	388.6	412.7	422.0	425.9	
S	58.0	0	28.3	44.5	0	28.3	0	14.4	27.8	
N + P ₂ O ₅ + S (kg/m ³)	561.5	458.4	527.2	561.9	504.7	561.9	546.0	590.6	609.7	

Példaszám	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Mintaszám - kísérlet száma	12	13	16	17	18	21	22	23	30	31
A tiszta tápelemek kívánt mennyisége										
P ₂ O ₅ (tömeg%)	28	28	30	30	30	32	32	32	26	26
S (tömeg%)	1	2	0	1	2	0	1	2	0	3

Példaszám	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Mintaszám - kísérlet száma	12	13	16	17	18	21	22	23	30	31
Az oldat összetétele kémiaiilag meghatározva										
N (tömeg%)	9.48	10.42	9.24	10.10	10.96	9.86	10.76	--	7.72	10.
P ₂ O ₅ (tömeg%)	27.44	27.65	29.34	28.90	29.13	31.68	31.74	--	25.71	25.
S (tömeg%)	1.2	2.78	0	1.16	2.20	0	1.03	--	0	3.
%	46.2	46.4	46.6	45.5	46.2	47.4	47.3	--	66.2	67.
Pajlagos tömeg 420 °C - kg/m ³	1314.9	1337.7	1310.4	1330.6	1356.5	1334.3	1357.5	1379.3	1267.8	1339.
Két hónapi tárolás utáni eredmények										
forró levegős termosztát (42 °C)	R	R	R	R	R	K	R	K	R	R
hűtődoboz (+12 °C)	K	R	R	R	K	R	R	K	R	R
fagyasztódoboz (-13 °C)	R	R	R	R	K	R	K	K	K	K
pH (nem-hígított oldat)	6.50	6.52	6.84	6.67	6.57	6.60	6.60	6.54	6.5	6.
A tisztá tápelemek valóságos mennyisége kg/m ³ - 20 °C										
N	124.6	139.4	121.1	134.4	148.7	131.6	146.1	--	97.9	139.
P ₂ O ₅	360.8	369.9	384.5	384.5	395.1	422.7	430.9	--	325.9	346.
S	15.8	30.5	0	15.4	29.8	0	14.0	--	0	43.
N + P ₂ O ₅ + S (kg/m ³)	501.2	539.8	505.6	534.3	573.6	554.3	591.0	--	423.8	528.

Megjegyzés: R = oldat szilárd fázis nélkül
K = oldat levált kristályos szilárd fázissal

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Nitrogén-foszfor-kén-tartalmú folyékony, oldat típusú műtrágya, amely nátrium-bentonittal stabilizált, és amely ammónium-monofoszfátokat, kondenzált ammónium-foszfátokat és ammónium-szulfátot tartalmaz, azzal jellemezve, hogy 35,0-49,0 tömeg% kondenzált ammónium-foszfát olvadékot tartalmaz, amely 15,0-85,0 tömeg% $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -ből és 15,0-85,0 tömeg% $(\text{NH}_4)_2\text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ -ből áll, tartalmaz továbbá 0,2-20,7 tömeg% ammónium-szulfátot és 30,3-64,8 tömeg% folyékony ammóniát vagy olyan elegyet,

amely a folyékony ammónia mellett nátrium-bentonitot, ligninszulfonsav-származékot tartalmaz, továbbá a nyersanyagokkal bevitt szennyeződések tartalmaz, továbbá adott esetben karbamidot is tartalmazhat, a nem-hígított oldat pH-ja 20 °C-on 5 és 7,5 közötti, fajlagos tömege 20 °C-on 1200 és 1395 kg/m³ közötti.

2. Az 1. igénypont szerinti folyékony, oldat típusú műtrágya, azzal jellemezve, hogy N + P₂O₅ + S tartalmaz 20 °C-on köbméterenként legalább 400 kg és legfeljebb 635 kg.

Rajz nélkül

A kiadásért felel a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

8

89.995.66-4 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Benkő István vezérigazgató