



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **332348**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 11/00 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20021662	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.10.06 PCT/US2000/27846
(22)	Inng.dag	2002.04.08	(85)	Videreføringsdag	2002.04.08
(24)	Løpedag	2000.10.06	(30)	Prioritet	1999.10.07, US, 414214
(41)	Alm.tilgj	2002.06.03			
(45)	Meddelt	2012.09.03			
(73)	Innehaver	Everris International BV, Nijverheidsweg 1-5, NL-6422PD HEERLEN, Nederland			
(72)	Oppfinner	Edze Jan Tijsma, Heerderwig 173, NL-6224 LD Maastricht, NL-, Nederland Johannes Gijsbertus Antonius Terlingen, Aan de Put 14, NL-6373 VT Landgraaf, NL-, Nederland Hendrikus Gijsbertus Adrianus van Kaathoven, Beijerstraat 28, NL-6118 CS Nieuwstadt, NL-, Nederland Michael Gustaaf Eltink, De Tichel 44, NL-6417 RC Heerlen, NL-, Nederland Philip van Roij, Burgemeester Kossensingel A-6, NL-6227 VE Maastricht, NL-, Nederland			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Vannløselige gjødselblandinger og fremgangsmåte for å unngå utfelling av næringsstoffer i en vandig gjødselblanding			
(56)	Anførte publikasjoner	AT 396 785 B , EP B1 743 931 , WO 97/32830, US 5797976 A			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår en fast, vannløselig gjødselblanding som inneholder ett eller flere gjødningsmaterialer og en fosfatfri organisk syre som er fast ved omgivelsestemperaturer. Gjødselmateriale inkluderer primære makro- næringsstoffer, sekundære makro-næringsstoffer, mikro-næringsstoffer og blandinger derav. Den organiske syren har en vannløselighet på minst 10 gram/liter (ved 25°C) og en surgjøringseffekt i området fra 0,5 til 1,3 g HCO₃7gram syre. Den surgjørende effekten defineres som den mengden av HCO₃" som kan omgjøres til H₂CO₃ pr. gram av syren, og beregnes i samsvar med formel (I) hvor MWiSyre er molekylvekten av nevnte syre og n representerer antallet av dissosiasjonskon- stanter (dvs. pKa-verdier) for syren under verdien 6,35. Syren bør være til stede i blandingen i en mengde tilstrekkelig til å redusere HCO₃Viivået i vann behandlet med blandingen med mellom ca. 60 og 400 deler pr. million når den anvendes i vannet i en dosering på 1 gram pr. liter.

Foreliggende oppfinnelse angår forbedrede vannløselige gjødselblandinger. Mer spesielt angår den faste gjødselblandinger med tilstrekkelig høy surgjørende effekt (dvs. alkalitetsreduserende effekt) og vannløselighet til å tilveiebringe stabile, utfellingsfrie forråds- og bruksløsninger, uavhengig av fosforinnholdet derav.

I veksthus, planteskoler og andre intensive hagebruksmiljøer oppnås de beste plantevekstresultatene når makro- og mikro-næringsstoffer med omhu leveres til plantene i vekst. Mange planteprodusenter velger å anvende blandinger med høye analyseverdier (compound high analysis) av vannløselige gjødseltyper for å oppnå dette resultatet. Typisk markedsføres slike høyanalyse-gjødningsstoffer som faststoffer som kan løses opp av brukeren for å fremstille konsentrerte lagerløsninger som deretter fortynnes inn i overrislingsvann under anvendelse av doserings- eller injeksjonsinnretninger, slik at det derved dannes såkalte "bruksløsninger" ("feed solutions").

Generelt er det viktig å formulere disse høyanalyse-gjødselblandinger lik at de løses opp hurtig og fullstendig uten noen utfelling. Videre må disse gjødselblandinger oppvise god langtidsstabilitet i lagrede løsninger. For eksempel kan utfellinger i forrådsløsningene forårsake tilstopping av doseringsinnretningene og overrislingsrørledningene. Disse funksjonelle kravene til vannløselige gjødselblandinger av denne type har gitt vedvarende problemer for produsenter og utviklere av slike produkter og disse problemene er ikke blitt fullstendig løst med tidligere tilgjengelige gjødselblandinger.

Når for eksempel tidligere konvensjonelle gjødselblandinger er blitt anvendt for fremstilling av gjødningsmiddel-overrislingsløsninger med hardt vann og/eller vann med høy alkalitet, har det oppstått problemer når det gjelder utfellinger. Overrislingsvann med en relativt høy alkalitet har normalt et høyt innhold av (hydrogen)karbonater og nærværet av slike materialer resulterer svært ofte i utfelling av sekundære makro-næringsstoffer og mikro-næringsstoffer (sporelementer) fra gjødselløsningen. Spesielt er kalsium et viktig sekundært makro-næringsstoff som er nødvendig i mange plantegjødselblandinger. En relativt høy pH-verdi vil imidlertid forårsake at kalsium og ikke-chelaterte mikro-næringsstoffer felles ut i form av (hydrogen)karbonater, fosfater, sulfater og/eller hydroksider.

Tidligere er forskjellige løsninger blitt foreslått for å minske alkaliteten og således redusere utfellingen av næringsstoffer. For eksempel ble det i US-paten-

ter 5 830 255 og 5 174 806 beskrevet fosforholdige syrer for anvendelse som surgjørere i gjødselblandingerne.

US-patent 5 830 255 beskriver en flytende gjødselblanding som inneholder fosforsyring (H_3PO_3) som det primære makro-næringsstoff. Blandingen kan videre omfatte andre næringsstoffer og i tillegg inneholde sitronsyre. Det beskrives at denne blandingen forbedrer plantenes opptak av fosfitter (PO_3^{3-}) som er saltene av fosforsyring. Fosfitter angis å bli lettere tatt opp av bladene av noen planter enn fosfater og er derfor foretrukket for disse plantene.

Problemet som ligger til grunn for oppfinnelsen beskrevet i US-patent 5 830 255 er utfellingen av fosfitter, som anvendes som primære makro-næringsstoffer, og denne utfelling finner sted i konvensjonelle gjødselblandinger som omfatter fosforsyring og andre næringsstoffer. I et forsøk på å løse dette problemet inkluderes sitronsyre i gjødselblandingen som fortynnet med vann har en pH på ca. 6,5 - 8,5, noe som resulterer i en pH på 5,0 - 7,0. Virkningen av anvendelse av sitronsyre er derfor å senke pH-verdien for å forhindre utfellingen av fosfittene.

US-patent 5 174 806 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av en gjødselblanding som inneholder fosforsyre (H_3PO_4) som det primære makro-næringsstoffet, andre næringsstoffer og ytterligere sitronsyre og urea. Denne gjødselblandingen omtales som nøytral og skal forhindre utvikling av nøytraliseringsvarme mellom fosforsyren og andre næringsstoffer så som kaliumhydroksid på grunn av nærværet av sitronsyre og urea i formuleringen.

Det skal imidlertid bemerkes at anvendelse av fosforholdige syrer, så som fosforsyring og fosforsyre som foreslått i den ovennevnte tidligere teknikk, har flere ulemper.

En ulempe er at fosforholdige syrer er væsker. Derfor må en produsent som ønsker å gjødsle med f.eks. både kalsium og en fosforholdig syre injisere disse to elementene hver for seg. Dette gjør andre ikke-fosforholdige syrer så som salpetersyre, svovelsyre, maursyre, eddiksyre og lignende, ubrukelige i formuleringen. En annen ulempe er at fosforholdige syrer er farlige når det gjelder håndtering og anvendelse. For det tredje kan flytende syrer ikke blandes skikkelig med faste gjødselnæringsstoffer i pulverform for å produsere en gjødselblanding. Fremstilling av slike blandinger, spesielt med fosforholdige syrer, er derfor problematisk. Chelater (f.eks. anvendt som mikro-næringsstoffer) er dessuten ustabile i kombinasjon med flytende syrer.

På bakgrunn av ulemper nevnt i det foregående så ble det forsøkt å finne andre løsninger på problemet med å senke alkaliteten og følgelig redusere utfellingen av næringsstoffer, og et forslag var å anvende visse fosfater i formuleringen.

5 Internasjonal publikasjon WO 92/013813 beskriver for eksempel anvendelse av ureafosfat i vannløselige faste gjødselblandinger. Denne publikasjonen beskriver at anvendelse av mono-ammoniumfosfat (MAP) i gjødselblandinger med kalsiumnitrat, magnesiumnitrat, jern(II)-sulfat, mangansulfat, kobbersulfat, sink-sulfat og lignende, resulterer i løsninger med utfellinger. Publikasjonen be-
10 skriver imidlertid at når ureafosfat (UP) anvendes som den viktigste fosforkilden i en gjødselblanding med de samme sekundære næringsstoffer og mikro-næringsstoffer, vil anvendelse av UP føre til at kalsiumnitrat, magnesiumnitrat og/eller metallsulfater kan være til stede i klare, konsentrerte forrådsløsninger. Dette er et resultat som MAP, som den viktigste fosforkilden, ikke er i stand til å tilveiebringe.

15 Også med henblikk på den surgjørende effekten av UP på overrislingsvann kan alkalitet reduseres betydelig, noe som resulterer i en vesentlig økning i løselighet for kalsium og ikke-chelaterte mikro-næringsstoffer, spesielt når det gjelder hardt vann og/eller vann med høy alkalitet, og reduksjonen i konsentrasjonen av hydrogenkarbonat forhindrer utfelling i overrislingsvann med høy alkalitet. Således
20 beskriver denne publikasjonen at, avhengig av alkaliteten, vannhardheten og sammensetningen av gjødningsmidlet, en viss mengde av UP i gjødselblandingen er nødvendig.

En ulempe når det gjelder løsningen på løselighetsproblemet gitt i internasjonal publikasjon WO 92/013813 er at flere konvensjonelle fosforkilder, så som
25 mono-ammoniumfosfat, mono-kaliumfosfat og diammoniumfosfat, ikke kan anvendes f.eks. med kalsiumsalter for å produsere en fellingsfri løsning. Således må ureafosfat anvendes som den viktigste fosforkilden i stedet for disse mer vanlige materialene.

En annen ulempe er at for enkelte planter eller i enkelte veksttrinn, er det
30 ikke ønskelig med høyt fosfornivå i overrislingsvannet. Problemene oppstår når det er behov for en viss mengde UP for hydrogenkarbonatnøytralisering, dvs. surgjøringseffekt, og at det samtidig ikke er ønskelig med et relativt høyt fosfornivå fra et plantevekstperspektiv.

I tillegg er andre løsninger tidligere blitt foreslått for å redusere utfelling av
35 næringsstoffer i gjødselblandinger.

For eksempel er anvendelse av organiske syrer med lav molekylvekt, så som oksalsyre, sitronsyre og lignende for jordsmonnet for å øke absorpsjonen av fosfater anvendt som primære makro-næringsstoffer for planter, kjent (Biology and Fertility Soils, bind 18, nr. 4, 1994, sider 311-319). De organiske syrene øker
5 tilgjengeligheten av fosfor i jordsmonn i hovedsak gjennom både minsket adsorpsjon av fosfater til jordsmonnet og øket løselighet av fosforforbindelsene. Disse organiske syrene påføres adskilt fra fosfatene. Følgelig inneholder ikke den anvendte gjødselblandingen noen organiske syrer.

Et annet vidt postulert forslag for å løse løselighetsproblemet er anvendelse av chelaterte mikro-næringsstoffer (sporelementer) i gjødselblandinger
10 for å holde mikro-næringsstoffene i løsning i både forrådsløsning og overrislingsvann, som også inneholder fosfatsalter. Anvendelse av chelaterte mikro-næringsstoffer er nødvendig ettersom når det anvendes ikke-chelaterte mikro-næringsstoffer (så som enkle nitrater eller sulfater) med konvensjonelle fosforkilder, så
15 tenderer mikro-næringsstoffene å felles ut. En ulempe ved slik anvendelse er at chelaterte mikro-næringsstoffer i betydelig grad øker kostnadene for gjødselblandingene.

For det tredje er anvendelse av flere typer syrer som har en kompleksdannende (dvs. chelaterende) effekt velkjente i gjødselblandinger for å stabilisere
20 metaller (så som mikro-næringsstoffer) ved å forhindre utfelling av metallene. Eksempler på slike syrer omfatter etylendiamintetraeddiksyre (EDTA), dietylen-triaminpentaeddiksyre (DTPA) og lignende. En ulempe er at disse chelaterende syrene ikke er løselige nok (mindre enn 10 g/l ved 25°C) til å bli anvendt i faste vannløselige gjødseltyper. Videre har disse syrene en lav surgjøringseffekt.

På bakgrunn av de ovenfor drøftede ulempene ved gjødselblandingene i
25 henhold til tidligere teknikk og videre på bakgrunn av de generelle kravene til gjødsel, så er det et primært formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe næringsstoffer for planter i en gjødselblanding som gjør disse næringsstoffene lett tilgjengelige for plantene gjennom overrisling.

30 Det er et ytterligere formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe gjødselblandinger hvor de tilstedeværende næringsstoffene ikke felles ut, selv når det anvendes hardt vann og/eller vann med høy alkalitet som overrislingsvann.

De ovennevnte og andre formål med oppfinnelsen oppnås ved å tilveiebringe en fast gjødselblanding med tilstrekkelig høy surgjørende, dvs. alkalitets-
35 reduserende effekt og vannløselighet for å tilveiebringe en stabil, fellingsfri for-

råds- og bruksløsning, uavhengig av fosforinnholdet i blandingen. Den vannløselig, fast gjødselblanding ifølge oppfinnelsen omfatter

- minst én fosforfri organisk syre som er fast ved omgivelsestemperatur og har en vannløselighet på minst 10 gram/liter (ved 25°C), hvor syren er til stede i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere HCO_3^- -nivået i vann med mellom ca. 60 og 400 deler pr. million når blandingen anvendes i vann i en dosering på 1 gram pr. liter vann, som målt ved formelen

$$Ac_{\text{produkt}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w, \text{syre } i}} f_{\text{syre } i} \cdot 1000 \text{ (ppm HCO}_3^-)$$

hvor

- Ac_{produkt} tilsvarer den samlede surgjøringseffekten av et gjødselprodukt i deler pr. million HCO_3^- ved en dosering av 1 gram vannløselig gjødningsmiddel pr. liter vann;
 - 61 er molekylvekten av hydrogenkarbonat eller HCO_3^- i gram/mol;
 - n representerer antallet av dissosiasjonskonstanter for syren under en pKa-verdi på 6,35;
 - $M_{w, \text{syre } i}$ er molekylvekten for syren og uttrykkes i gram/mol;
 - $f_{\text{syre } i}$ er den (dimensjonsløse) vektfraksjon av syren i gjødselblandingen;
 - m er antallet av syrer i et produkt, og
 - 1000 er en omregningsfaktor for omregning av gram til milligram eller deler pr. million, og
- minst ett gjødselmateriale valgt fra gruppen som består av primære makro-næringsstoffer; sekundære makro-næringsstoffer; mikro-næringsstoffer; og blandinger derav;
- idet syren er valgt fra gruppen som består av malonsyre, eplesyre, maleinsyre, ravsyre, itakonsyre, glutarsyre, glykolsyre, adipinsyre, pimelinsyre, sitronsyre, maleinsyreanhydrid, ravsyreanhydrid og blandinger derav og hvor syren er til stede i blandingen i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av blandingen,
- hvor de sekundære makro-næringsstoffer er valgt fra gruppen bestående av ikke-chelaterte elementer, og

hvor mikro-næringsstoffene er valgt fra gruppen bestående av ikke-chelaterte elementer,

hvor de primære makro-næringsstoffer er valgt fra gruppen som består av fosfor-, nitrogen- og kaliumholdige makro-næringsstoffer og blandinger derav, og

5 hvor de fosforholdige makro-næringsstoffer er i form av fosfater.

Faste, fosforfrie organiske syrer som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse må ha en vannløselighet på minst 10 gram/liter (ved 25°C) og en surgjøringseffekt i området fra 0,5 til 1,3 g HCO_3^- /gram syre. Den surgjørende effekten av syren defineres som den mengden av HCO_3^- som kan omgjøres til H_2CO_3 pr. gram av syren, og beregnes i samsvar med følgende formel:

10

$$61 \frac{n}{M_{w, \text{syre}}}$$

hvor $M_{w, \text{syre}}$ er molekylvekten av nevnte syre og n representerer antall dissosiasjonskonstanter (dvs. pKa-verdier) for syrene under 6,35.

I samsvar med foreliggende oppfinnelse må de vannløselige, faste gjødselblandingerne med de ovenfor beskrevne faste, fosforfrie, organiske syrene tilveiebringe en tilstrekkelig surgjøringseffekt når de er oppløst i vann, så som et hardt vann og/eller en overrislingsvannstrøm med høy alkalitet, for å forhindre utfelling av næringsstoffene deri. I denne sammenheng er det blitt funnet at blandingerne i henhold til foreliggende oppfinnelse fortrinnsvis bør oppløses i vann i en mengde tilstrekkelig til å redusere HCO_3^- -nivået i vannet behandlet med blandingen med mellom ca. 60 og ca. 400 deler pr. million når blandingen tilføres vannet ved en dosering på 1 gram pr. liter som målt ved formelen hvor den surgjørende effekten av gjødselblandingerne beregnes ved bestemmelse av summen av de surgjørende effektene av de spesielle syrene som er til stede i gjødselblandingen på en prosentmessig vekt/vekt-basis:

15

20

$$Ac_{\text{produkt}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w, \text{syre } i}} f_{\text{syre } i} \cdot 1000 \text{ (ppm } \text{HCO}_3^- \text{)}$$

25 hvor:

- Ac_{produkt} er den samlede surgjøringseffekten av et gjødselprodukt i deler pr. million (ppm) HCO_3^- i gram/mol ved en dosering av 1 gram vannløselig gjødningsmiddel pr. liter vann;
- 61 er molekylvekten av hydrogenkarbonat eller HCO_3^- ;

- n representerer antallet av dissosiasjonskonstanter (pK_a) for syren i blandingen og som er lik eller mindre enn pK_a -verdien på 6,35 (dvs. pK_a -verdien for karbonsyre);
 - $M_{w, \text{syre } i}$ er molekylvekten for syren og uttrykkes i gram/mol;
 - 5 - $f_{\text{syre } i}$ er den (dimensjonsløse) vektfraksjon av syren i gjødselblandingen;
 - m er antallet i gjødselblandingen av syrer med en surgjøringseffekt; og
 - 1000 er en omregningsfaktor for omregning av gram til milligram eller ppm.
- Eksempler på fordelene ved å anvende gjødselblandingene i henhold til

foreliggende oppfinnelse er følgende:

- 10 1) Det er mulig å fremstille og anvende en komplett næringsstoffløsning med bare én forrådsløsning, laget fra en gjødselblanding i henhold til foreliggende oppfinnelse, og én dosesingsenhet.
- 2) Det er mulig å anvende ikke-chelaterte sekundære makro-næringsstoffer (så som enkle kalsiumsalter) og ikke-chelaterte mikro-næringsstoff-spor-
- 15 elementer uten reduksjon i løselighet i forrådsløsningen, noe som ikke er mulig dersom det anvendes konvensjonelle tørre fosforkilder uten nevnte faste syrer.
- 3) Faste sure gjødningsmidler medfører betydelig mindre risiko for sluttbruken enn flytende gjødselblandinger basert på fosforholdige syrer.
- 20 4) Evne til å fremstille utfellingsfrie utgangsløsninger fra forrådsløsninger, laget fra gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse og hardt vann og/eller vann med høy alkalitet. Både reduksjon av mengden av hydrogenkarbonat (alkalitet) i overrislingsvannet og reduksjon av pH fører til god løselighet.
- 25 5) Evne til å formulere surgjørende gjødselblandinger uten å påvirke fosfornivået direkte. Dette er ikke mulig ved anvendelse av ureafosfat (UP) i samsvar med tidligere teknikker så som de som er beskrevet i internasjonal publikasjon WO. Hydrogenkarbonatets reduserende (dvs. surgjørende) effekt på de faste syrene som anvendes i blandingene i henhold til forelig-
- 30 gende oppfinnelse er mye høyere enn denne effekten av UP og følgelig kreves det en mindre mengde av blandingen.

Ytterligere foretrukne utførelser av blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse er angitt i kravene 2-22.

- Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en vannløselig, fast gjødselblanding
- 35 omfattende en fosforfri organisk syre, hvor syren er fast ved omgivelsestempera-

tur, og ett eller flere gjødningsmaterialer valgt fra gruppen som består av primære makro-næringsstoffer, sekundære makro-næringsstoffer og mikro-næringsstoffer. Gjødselblandingene er tørre, faste materialer. De er partikkelformige, frittstrømmende faststoffer med et fritt vanninnhold på mindre enn ca. 10 vekt% av den samlede blanding og inneholder en fast syre med en surgjøringseffekt mellom ca. 0,5 og ca. 1,3 gram HCO_3^- pr. gram syre og en løselighet på minst ca. 10 gram pr. liter vann under standard betingelser (25°C) når gjødselblandingen er oppløst i vann for å tilveiebringe en vandig løsning. Den surgjørende effekten er fortrinnsvis mellom ca. 0,5 til ca. 1,3 gram HCO_3^- pr. gram syre, mer foretrukket mellom ca. 0,9 til ca. 1,3 gram HCO_3^- pr. gram syre, idet den surgjørende effekten defineres som mengden av HCO_3^- som kan omdannes til H_2CO_3 pr. gram syre, hvis mengde beregnes ved anvendelse av følgende formel:

$$61 \frac{n}{M_{w, \text{syre}}}$$

hvor $M_{w, \text{syre}}$ er molekylvekten av syren, og n representerer antallet av dissosiasjonskonstanter (dvs., pKa-verdier) for syren under 6,35, og eventuelle fosforholdige makro-næringsstoffer i blandingen er i form av fosfater, fortrinnsvis mono-ammoniumfosfat, diammoniumfosfat, mono-kaliumfosfat og trikaliumfosfat.

Syrekomponenten av blandingen er fortrinnsvis til stede i en mengde på ca. 2 til ca. 90 vekt%, og mer foretrukket ca. 5 til ca. 40 vekt%, av blandingen.

En lav surgjøringseffekt, dvs. mindre enn ca. 0,5 gram HCO_3^- pr. gram syre, er ufordelaktig ettersom jo lavere den surgjørende effekten er, desto større er den syremengde som må inkorporeres i gjødselblandingen.

Den faste syren velges fortrinnsvis fra gruppen bestående av malonsyre (dikarboksylsyre), DL-eplesyre ((±)-2-hydroksyravsyre), maleinsyre (cis-butendisyre), ravsyre (butendisyre), itakonsyre (metylenravsyre), glutarsyre (1,5-pentandisyre), glycolsyre (hydroksyeddiksyre), trikarballylsyre (1,2,3propantrikarboksylsyre), adipinsyre (heksandisyre), pimelinsyre (heptandisyre), sitronsyre (2-hydroksy-1,2,3-propantrikarboksylsyre), maleinsyreanhydrid (2,5-furandion) og ravsyreanhydrid.

Oksalsyre og DL-vinsyre (DL-dihydorravsyre) er ikke omfattet som egnede faste syrer.

Mengden av fast syre som skal tilsettes avhenger av hardheten og/eller alkaliteten til vannen som skal anvendes, mengden av kalsium, fosfater og ikke-

chelaterte sporelementer som behøves i produktet og verdien av den surgjørende effekten til den faste syren.

To typer vannhardhet som er anerkjent er generell hardhet (GH) og karbonathardhet (KH). En tredje betegnelse som er vanlig anvendt på dette fagområdet er total hardhet som er en kombinasjon av GH og KH. Ettersom det er viktig å vite både GH og KH, så kan anvendelse av total hardhet være misvisende og bør unngås. Generell hardhet er primært måling av kalsium (Ca^{2+}) og magnesium (Mg^{2+}) -ioner i vannet. GH uttrykkes vanligvis i deler pr. million (ppm) kalsiumkarbonat (CaCO_3), hardhetsgrader (dH) eller mer korrekt den molare konsentrasjonen av CaCO_3 . Én tysk hardhetsgrad (dH) er 10 mg kalsiumoksid (CaO) pr. liter. I USA måles hardhet vanligvis i ppm CaCO_3 . En tysk dH er 17,8 ppm CaCO_3 . En molar konsentrasjon på 1 milliekvivalent pr. liter (mekv/l) = 2,8 dH = 50 ppm.

Vannhardhet følger retningslinjene:

	0 - 4 dH,	0 - 70 ppm	: svært mykt
15	4 - 8 dH,	70 - 140 ppm	: mykt
	8 - 12 dH,	140 - 210 ppm	: middels hardt
	12 - 18 dH,	210 - 320 ppm	: forholdsvis hardt
	18 - 30 dH,	320 - 530 ppm	: hardt

Karbonathardhet (KH) er målet for hydrogenkarbonat (HCO_3^-) og karbonat (CO_3^{2-}) -ioner i vann. Alkalitet er målingen av den samlede syrebindingskapasiteten (alle anionene som kan bindes med fritt H^+), men omfattes stort sett av karbonathardhet i ferskvannsystemer. Betegnelsene karbonathardhet, syrebinding, syrebufningskapasitet og alkalitet kan således anvendes om hverandre. KH angis generelt i grader hardhet, og uttrykkes i CaCO_3 -ekvivalenter på samme måte som GH.

Som anvendt her angir uttrykket "hardt vann" vann som inneholder relativt høye nivåer av Ca^{2+} og/eller Mg^{2+} (høy GH), uttrykket "vann med høy alkalitet" angir vann med et høyt nivå av hydrogenkarbonat (høy KH).

Som tidligere drøftet har den indre surgjøringseffekten av den organiske syren som anvendes i gjødselblandingen blitt definert som mengden av hydrogenkarbonat (i gram) som kan omvandles til karbonsyre pr. gram syre, og kan bestemmes ved hjelp av følgende formel:

$$61 \frac{n}{M_{w, \text{syre}}}$$

hvor $M_{w, \text{syre}}$ er molekylvekten av syren og n representerer antallet av dissosiasjonskonstanter av syren under en pK_a -verdi på 6,35. n tilsvarer med andre ord antall dissosiasjons/protoneringstrinn med en verdi som er lavere enn 6,35, som er den første logaritmiske dissosiasjons/protoneringskonstant for karbonsyre (se f.eks.

5 Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 76. utg., 1995-1996). Generelt kan det angis at n representerer antall protoner som er tilgjengelige pr. molekyl av syre som er i stand til å omvandle hydrogenkarbonat, HCO_3^- , til karbonsyre, H_2CO_3 . Karbonsyre dissosierer til vann og karbondioksid under normale betingelser. Tallet 61 er molekylvekten av hydrogenkarbonat (i gram/mol).

10 Bestemmelsen av den surgjørende effekten av syrene kan eksemplifiseres som følger for to representative syrer:

Malonsyre:

$$M_{w, \text{malonsyre}} = 104 \text{ g/mol}$$

$$n = 2 \text{ (} pK_1 = 2,83, pK_2 = 5,69 \text{)}$$

15 Sitronsyre har følgelig en surgjøringseffekt på 1,2 gram HCO_3^- /gram syre som beregnet ved anvendelse av den ovenstående formel for surgjøringseffekten av en syre.

Sitronsyre:

$$M_{w, \text{sitronsyre}} = 192 \text{ g/mol}$$

20 $n = 2 \text{ (} pK_1 = 3,14, pK_2 = 4,77, pK_3 = 6,39 \text{)}$

Malonsyre har følgelig en surgjøringseffekt på 0,6 gram HCO_3^- /gram syre som beregnet ved anvendelse av den ovenstående formel for surgjøringseffekten av en syre. I denne sammenheng skal det bemerkes at den tredje protonerings/dissosiasjonskonstanten for sitronsyre ikke er tatt hensyn til ved beregning av surgjøringseffekten av sitronsyre ettersom pK_3 -verdien er høyere enn 6,35.

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse kan den totale surgjøringseffekt på en gjødselblanding som inneholder de organiske syrene som er oppløst i vann for å tilveiebringe en vandig løsning bestemmes ved å multiplisere den surgjørende effekten av hver syre som er til stede i blandingen med vektfraksjonen av syren inkorporert i gjødselblanding. Spesifikt formuleres gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse slik at HCO_3^- -nivået i vann vil bli redusert med mellom ca. 60 og ca. 400 deler pr. million når blandingen oppløses i vannet ved en dosering på 1 gram pr. liter vann som definert ved formelen:

30

$$Ac_{\text{produkt}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w, \text{syre } i}} f_{\text{syre } i} \cdot 1000 \text{ (ppm HCO}_3^-)$$

hvor:

- Ac_{produkt} er den samlede surgjøringseffekt på et gjødselprodukt i deler pr. million (ppm) HCO_3^- ved en dosering på 1 gram vannløselig gjødningsmiddel pr. liter vann;
 - 61 er molekylvekten av hydrogenkarbonat eller HCO_3^- i gram/mol;
 - n representerer antall dissosiasjonskonstanter (pKa) for syren i blandingen og som er lik eller mindre enn en pKa-verdi på 6,35 (dvs. pKa-verdien for karbonsyre);
 - $M_{w, \text{syre } i}$ er molekylvekten av syren og uttrykkes i gram/mol;
 - f_{syre} er den (dimensjonløse) vektfraksjonen av syren i gjødselblanding;
 - m er antall syrer i gjødselblanding med en surgjøringseffekt; og
 - 1000 er en omregningsfaktor for omregning av gram til milligram eller ppm.
- Dersom det således f.eks. antas at karbonathardheten for vann som skal behandles er 250 ppm HCO_3^- (som anses å være forholdsvis hardt vann) og under antakelse av at det ville være ønskelig å ende opp med en resthardhet på bare 70 ppm HCO_3^- i bruksløsningen etter anvendelse av et fast, vannløselig gjødningsmiddel i en konsentrasjon på 1 gram pr. liter vann, vil det være nødvendig med en gjødselblanding med en surgjøringseffekt på 180 ppm HCO_3^- . En blanding i samsvar med foreliggende oppfinnelse som muliggjør dette resultat er som følger:

Blanding 1	
Gjødsel 10-14-27	% vekt/vekt
NPK og syreholdige forbindelser	
Mono-ammoniumfosfat	23
Kaliumnitrat	58,6
Maleinsyre	17,1
Forbindelser som inneholder sporelementer	
Borsyre	0,090
Koboltsulfat	0,003

Kobbersulfat	0,042
Jern-EDTA	0,900
Mangansulfat	0,155
Natriummolybdat	0,025
Sinksulfat	0,085
Til sammen	100,00

Det skal bemerkes at den eneste syren i den ovenstående formuleringen for 10-14-27-gjødselblandingen som bidrar til den surgjørende effekten er maleinsyre, og maleinsyre kan karakteriseres som følger når det gjelder variablene i den ovenstående formel for å fastsette den surgjørende effekten for en blanding i henhold til foreliggende oppfinnelse:

Maleinsyre:

$$M_{w, \text{ maleinsyre}} = 116 \text{ g/mol}$$

$$pK_1 = 1,83$$

$$10 \quad pK_2 = 6,07$$

$$n = 2$$

$$f_{\text{maleinsyre}} = 0,17$$

Den surgjørende effekten for 10-14-27-gjødselblandingen (Ac_{produkt}) kan derfor beregnes til å være 179 ppm HCO_3^- ettersom maleinsyre er den eneste syren i blandingen med en surgjørende effekt.

Det skal videre bemerkes at NPK-forholdene i den ovenfor angitte gjødselblandingen 10-14-27 er i samsvar med behovene til en bestemt plante i et spesielt trinn av vekst. I motsetning til dette kan ikke de samme NPK-forholdene og surgjøringseffekten oppnås ved anvendelse av ureafosfat (UP) som surgjøringsmiddel på bakgrunn av den betydelig lavere surgjøringseffekt for UP i forhold til maleinsyre og den negative innvirkning som UP utøver på både fosfor- og nitrogeninnhold.

Når det gjelder de primære makro-næringsstoffer for anvendelse i blandinger i henhold til foreliggende oppfinnelse, så er de valgt fra gruppen som består av fosfor-, nitrogen- og kaliumholdige makro-næringsstoffer.

Foretrukne nitrogenholdige makro-næringsstoffer omfatter nitrater, ammoniumsalter og ureaderivater. Foretrukne kaliumholdige makro-næringsstoffer omfatter kaliumsalter.

De primære makro-næringsstoffene er fortrinnsvis til stede i blandingen i en mengde på ca. 1 til ca. 99 vekt% av blandingen.

De foretrukne sekundære makro-næringsstoffene for anvendelse i blandingene i henhold til foreliggende oppfinnelse omfatter ikke-chelaterte elementer bestående av kalsium-, magnesium- og sulfatsalter.

De sekundære makro-næringsstoffene er fortrinnsvis til stede i blandingen i en mengde på ca. 0,1 til ca. 99 vekt% av blandingen.

Foretrukne mikro-næringsstoffer for anvendelse i blandingene omfatter ikke-chelaterte elementer bestående av jern, molybden, mangan, kobber, sink og koboltsulfater og -nitrater, borsyre og molybdat.

Mikro-næringsstoffene er fortrinnsvis til stede i blandingene i en mengde på ca. 0,1 til ca. 50 vekt% av blandingen.

I henhold til én utførelse av foreliggende oppfinnelse inneholder gjødselblanding ca. 2 til ca. 90 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 40 vekt% av syren, og ca. 10 til ca. 99 vekt% og fortrinnsvis ca. 60 til ca. 95 vekt% av andre gjødselmaterialer.

I samsvar med en annen utførelse inneholder gjødselblanding i henhold til foreliggende oppfinnelse ca. 2 til ca. 90 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 40 vekt% av syren; ca. 1 til ca. 99 og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 95 vekt% mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat; ca. 0,1 til ca. 99 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 95 vekt% kalsiumnitrat og ca. 0 til ca. 75 vekt% av andre gjødselmaterialer.

I samsvar med enda en annen utførelse av foreliggende oppfinnelse inneholder gjødselblanding ca. 2 til ca. 90 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 40 vekt% av syren; ca. 1 til ca. 99 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 94 vekt% mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat; ca. 1 til ca. 99 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 94 vekt% kalsiumnitrat; ca. 0,1 til ca. 50 vekt% og fortrinnsvis ca. 1 til ca. 40 vekt% spormetallsulfater og nitrater, og ca. 0 til ca. 75 vekt% av andre gjødselmaterialer (inkludert magnesiumnitrat).

I enda en ytterligere utførelse av foreliggende oppfinnelse inkluderer gjødselblanding ca. 2 til ca. 90 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 40 vekt% av syren; ca. 1 til ca. 99 vekt% og fortrinnsvis ca. 5 til ca. 94 vekt% mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat; ca. 0,1 til ca. 50 vekt% og fortrinnsvis ca. 1 til ca. 40% spormetallsulfater og -nitrater; og ca. 0 til ca. 75 vekt% av andre gjødselmaterialer.

I enda en ytterligere utførelse av foreliggende oppfinnelse inkluderer ikke gjødselblandingen noen fosforholdige makro-næringsstoffer.

Eksempler på fosfor-, nitrogen- og kaliumholdige makro-næringsstoffer som skal inkluderes i gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse er ammoniumnitrat, urea, ammoniumsulfat, natriumnitrat, mono-ammoniumfosfat, 5 diammoniumfosfat, mono-kaliumfosfat, trikaliumfosfat, kaliumnitrat, kaliumsulfat, kaliumklorid, magnesiumnitrat, kalsiumnitrat og lignende.

Området av gjødselblandinger som faller innenfor rammen av foreliggende oppfinnelse er de som har et fosforinnhold (som vekt% P_2O_5) på fra ca. 0 til ca. 60%, nitrogeninnhold (som vekt% N) på fra ca. 0 til ca. 45% og kaliuminnhold 10 (som vekt% K_2O) på fra ca. 0 til ca. 60%.

I tillegg til fosfor-, nitrogen- og kaliumholdige primære makro-næringsstoffer så kan elementer så som kalsium og magnesium (dvs. sekundære makro-næringsstoffer) og jern, mangan, kobber, bor, sink, molybden og kobolt (dvs. mikro- 15 næringsstoffer) inkluderes i gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse som andre gjødselmaterialer.

Disse elementene kan i praksis f.eks. inkluderes i de konsentrasjonsområdene som er angitt i tabell 1 i det følgende:

Tabell 1

Næringsstoff	Konsentrasjonsområde for endelig tørrprodukt (vekt%)
Ca	0 - 15
Mg	0 - 5,0
Fe	0 - 1,0
Mn	0 - 1,0
Cu	0 - 0,5
B	0 - 1,0
Zn	0 - 1,0
Mo	0 - 0,2
Co	0 - 0,1

20 Elementene fra de sekundære makro-næringsstoffer og mikro-næringsstoffene inkluderes ikke i chelatert form, så som EDTA- eller DTPA-

chelater eller lignende, men tilsettes som enkle metallsalter, spesielt nitrater eller sulfater. Bor kan inkluderes som borsyre. Molybden kan tilveiebringes som et alkalimetall- eller ammoniummolybdat. Magnesium kan være til stede som magnesiumnitrat.

5 De ikke-chelaterte sekundære makro-næringsstoffene og mikro-næringsstoffene omfatter: kalsiumnitrat, magnesiumnitrat, magnesiumsulfat, ammoniumsulfat, kaliumsulfat, jern(II)-sulfat, jern(II)-nitrat, mangansulfat, mangannitrat, kobbersulfat, kobbernitratt, borsyre, sinksulfat, sinknitrat, natriummolybdat, ammoniummolybdat og lignende.

10 I tillegg kan gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse om ønsket inneholde ytterligere materialer så som ko-faktorer.

De ovennevnte næringsstoffene blandes som faststoffer. De resulterende produkter er tørre faststoffer som definert i det foregående. De bør lagres i en vannmotstandsdyktig innpakking for å minimere kakedannelse eller klumpdannelse. Også andre løselige inerte forbindelser (fargestoffer, anti-kakedannelsesmidler, etc.) kan tilsettes disse gjødselblandingene.

De faste gjødselblandingene i henhold til foreliggende oppfinnelse lages som forrådsløsninger og til sist til bruksløsninger ved oppløsning i vann. Dette bør gjennomføres i rent utstyr, vanligvis under noe omrøring. Vanligvis er konsentrasjonen av gjødselblandingen i lagringsløsningen fra ca. 5 vekt% til ca. 40 vekt% av løsningen, mer foretrukket fra ca. 10 til 20 vekt% av løsningen. Dette forrådsløsningsmaterialet fortynnes med en faktor på fra ca. 10 til 200 for anvendelse på plantene og som gir de endelige anvendelseskonsentrasjonene. Fortrinnsvis er konsentrasjonen av gjødselblandingen i løsningen for anvendelse fra ca. 0,05 vekt% til ca. 1 vekt% av løsningen, mer foretrukket fra ca. 0,1 til ca. 0,15 vekt% av løsningen.

Anvendelse av faste syrer med en relativt høy surgjøringseffekt og vannløselighet i en tørrblandet blanding av næringsstoffer som kan omfatte mono-ammoniumfosfat, kalsium og eventuelt magnesium og/eller spormetaller i ikke-chelaterte former så som nitrater og/eller sulfater, gir flere fordeler.

35 Én av disse er at syren etablerer en betingelse med lav pH når den blandede sammensetningen settes til vann for å lage en konsentrert forrådsløsning. For en forrådsløsning kan det oppnås en pH-verdi i området fra 1 til 4. Denne løsningen med lav pH opprettholder løselighet og klarhet for den konsentrerte forrådsløsningen. Syren som er nevnt i det foregående forhindrer ved hjelp av

den virkningen den har på løsningsens pH-verdi dannelse av kalsiumfosfat, magnesiumfosfat og mikro-næringsstoff-spormetallfosfat, som ikke er løselig under vanlige omstendigheter. På tilsvarende måte bidrar den lave pH-verdien til å forhindre kalsium fra å felles ut i nærvær av sulfat- og/eller fosfationer som kan være til stede. Når en fast syre som definert i det foregående anvendes i kombi- nasjon med mono-ammoniumfosfat som en primær fosforkilde, vil det derfor være mulig å inkludere fosfor og et metall så som kalsium, magnesium eller et mikro-næringsstoff-sporelement så som jern i en én-komponent gjødselblanding, uten anvendelse av chelater eller ulempen med at det danner seg en utfelling. Dette gjør det mulig for sluttbrukeren å fremstille og anvende en komplett næ- ringsstoffløsning ved anvendelse av én forrådsløsning og ved å benytte én injek- tor. Det muliggjør også anvendelse av ikke-chelaterte spor-næringsstoffer i fos- forholdige næringsstoffløsninger uten utfelling.

Utfelling kan imidlertid også forekomme i bruksløsningen dersom det an- vendes et vanlig vannløselig gjødningsmiddel i kombinasjon med hardt vann og/eller vann med høy alkalitet. Dette forårsakes av den relativt høye pH-ver- dien, den store mengden av hydrogenkarbonater og kalsiumioner. Mikro-næ- ringsstoff-sporelementer tenderer også til å felles ut under disse betingelsene dersom de ikke anvendes i chelatert tilstand. Også kalsium til stede i vann vil felles ut og danne gips med sulfater som kommer fra gjødselen. Faste syrer, som nevnt i det foregående, resulterer i en reduksjon av både mengden av hydrogenkarbonater og pH-verdi, noe som resulterer i en bedre løselighet. Således unngås utfelling av kalsiumfosfater, -sulfater og/eller -karbonater og ikke-chelaterte mikro-næringsstoff-sporelementer i fosfat-, karbonat-, sulfat- eller hydroksidform.

Anvendelsen av faste syrer i et sammensatt gjødselprodukt fører også til at gjødselløsningen om nødvendig har en øket surgjøringseffekt på vekstmediet.

Oksalsyre med en surgjøringseffekt på 1,35 g HCO_3^- /g syre, og vinsyre, som er faste syrer ved omgivelsestemperatur, regnes ikke som egnede syrer ettersom de felles ut med både kalsium og mikro-næringsstoff-sporelementer i ikke-chelatert form.

Ureafosfat har en surgjøringseffekt på bare 0,35 g HCO_3^- /g. Når det gjelder vann med høy alkalitet, trenges en gjødselblanding som inneholder en stor mengde ureafosfat. Dette resulterer direkte i et høyt fosfornivå som ikke er ønske-

lig for enkelte planter eller vekst-trinn. De faste syrene som anvendes i gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse virker ikke inn på fosfornivåene.

Gjødselblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse skal beskrives ytterligere, og fordeler med denne vil tydeliggjøres med henvisning til følgende eksempler som er medtatt for å illustrere gjennomføringen av oppfinnelsen og ikke for å begrense rammen for oppfinnelsen som definert ved de medfølgende krav. Alle prosentandeler er etter vekt om ikke annet er angitt.

EKSEMPEL 1

Flere prøve-forrådsløsninger i demineralisert vann ble fremstilt under anvendelse av forskjellige kombinasjoner av næringsstoffer uten nærvær av en organisk syre. Næringsstoffene omfatter materialer som er vanlig anvendt i fremstillingen av vannløselige gjødningsmidler. Den mest vanlig anvendte kilde for fosfor er mono-ammoniumfosfat (MAP) som ble sammenlignet med ureafosfat (UP). Blandingene av de forskjellige forrådsløsningene er inkludert i den følgende tabell 2.

TABELL 2

Prøve nr.	MAP (g/l)	UP (g/l)	Ca(NO ₃) ₂ (g/l)	FeSO ₄ (g/l)	Mg(NO ₃) ₂ (g/l)	MnSO ₄ (g/l)	CuSO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)
1	1		100					
2	10		10					
3	100		100					
4	10			10				
5	100			100				
6	150		150		150			
7	50		95	1		0,5	0,25	0,5
8		1	100					
9		10	10					
10		100	100					
11		10		10				
12		100		100				
13		150	150		150			
14		50	95	1		0,5	0,25	0,5

Stabiliteten av vannløseligheten til næringsstoffene oppløst i de forskjellige forrådsløsninger (prøver 1-14) ble målt ved å observere hvorvidt det fant sted utfelling innenfor en periode på 30 dager.

Som et resultat av denne observasjonen viste det seg at når MAP ble anvendt som den eneste fosforkilden i blandinger med kalsiumnitrat, magnesiumnitrat, jern(II)-sulfat, mangansulfat, kobbersulfat og/eller sinksulfat (f.eks. som prøver 1-7 satt opp i tabellform), finner utfelling sted, og at når det anvendes UP i stedet for MAP (se prøver 8-14 i tabellen), finner det ikke sted utfelling. Disse resultatene bekrefter funnene som er beskrevet i internasjonal publikasjon WO 92/013813 som er drøftet i det foregående.

EKSEMPEL 2

Det ble fremstilt flere forrâdsløsninger, og stabiliteten for disse ble målt på samme måte som beskrevet i eksempel 1, med unntak av at MAP ble anvendt som den eneste fosforkilden og at en organisk syre, så som sitronsyre, maleinsyre eller malonsyre ble satt til blandingen. Blandingene av de forskjellige forrâdsløsninger er inkludert i følgende tabell 3.

Tabell 3

Prøve nr.	MAP (g/l)	Sitronsyre (g/l)	Maleinsyre (g/l)	Malonsyre (g/l)	Ca(NO ₃) ₂ (g/l)	FeSO ₄ (g/l)	Mg(NO ₃) ₂ (g/l)	MnSO ₄ (g/l)	CuSO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)
1*	1	0,61			100					
2	10	6,1			10					
3	100	61			100					
4	10	6,1				10				
5	100	61				100				
6	150	91,5			150		150			
7	50	30			95	1		0,5	0,25	0,5
8*	1		0,37		100					
9	10		3,7		10					
10	100		37		100					
11	10		3,7			10				
12	100		37			100				
13	150		55		150		150			
14	50		18		95	1		0,5	0,25	0,5
15*	1			0,33	100					

16	10			3,3	10					
17	100			33	100					
18	10			3,3		10				
19	100			33		100				
20	150			49	150		150			
21	50			16	95	1		0,5	0,25	0,5

* ikke ifølge oppfinnelsen

Det ble observert at i løpet av en periode på 30 dager etter fremstilling av forrådsløsningene (prøver 1-21), forekom det ikke utfelling i noen av disse forrådsløsninger i samsvar med foreliggende oppfinnelse.

5 Følgelig anses dataene utviklet i eksempel 2 å vise at anvendelse av en fast organisk syre i samsvar med foreliggende oppfinnelse vil muliggjøre at MAP, kalsiumnitrat, magnesiumnitrat og/eller metallsulfater kan være til stede i stabile, klare, konsentrerte forrådsløsninger uten utfelling. I denne sammenheng skal det bemerkes at resultatene som observeres i eksempel 1 viser at MAP, som eneste
10 fosforkilde, er ute av stand til å tilveiebringe slike stabile, klare, konsentrerte forrådsløsninger. Videre skal det forstås at selv om UP er i stand til å tilveiebringe en klar løsning, så har anvendelse av UP enkelte tydelige ulemper som nevnt i ovennevnte drøfting i internasjonal publikasjon WO 92/013813.

Det kan derfor for eksempel konkluderes at ved å tilsette en organisk syre i
15 samsvar med foreliggende oppfinnelse til en forrådsløsning inkludert MAP som eneste fosforkilde, så forhindres utfelling av næringsstoffene og samtidig stabiliseres vannløseligheten derav.

EKSEMPEL 3

20 Løseligheten for flere vannløselige gjødselblandinger med et relativt høyt fosfatnivå i hardt vann og med høy alkalitet ble testet i både i en forrådsløsning og i en bruksløsning ved romtemperatur (25°C). Aspekter så som utfelling, uklarhet og pH ble tatt hensyn til. Uklarheten ble målt med en uklarhetsmåler (Orbeco-Hellige) og uttrykt i antall uklarhetsenheter (NTU = number of turbidity units). Jo høyere
25 uklarheten var, jo høyere var mengden av uløselige forbindelser.

Komponentene i basisblandingen fremstilt for de forskjellige prøvegjødselblandingene som skulle testes i dette eksemplet er opplistet i den følgende tabell 4.

Denne tabellen faller ikke innenfor omfanget av foreliggende oppfinnelse, men kan gi et bedre grunnlag for forståelse av oppfinnelsen:

Tabell 4

Basisblanding Gjødsel 10-50-10	Vektprosent (vekt%)
Primære makro-næringsstoffer	
Urea	4,18
Ammoniumsulfat	4,64
Mono-ammoniumfosfat	61,25
Mono-kaliumfosfat	24,36
Kaliumsulfat	4,18
Mikro-næringsstoffer	
Borsyre	0,096
Koboltsulfat	0,004
Kobbersulfat	0,045
Jern-EDTA	0,956
Mangansulfat	0,166
Natriummolybdat	0,024
Sinksulfat	0,094
Til sammen	100,00

5 Normalt inneholder hardt vann tilstrekkelig kalsium og magnesium med hensyn til plantenes behov, og derfor er det ikke nødvendig med kalsium eller magnesium i dette produktet. I tillegg skal det bemerkes at gjødselblandingen inneholder en ganske stor mengde fosfater, og inneholder sulfater og ikke-chelaterede sporelementer.

10 Med tilsetning av kalsiumklorid og natriumhydrogenkarbonat i vannet som anvendes, ble det fremstilt vann med en alkalitet på 350 ppm HCO_3^- og en hardhet på 350 ppm CaCO_3 . Romtemperaturen var 25°C. Den oppnådde pH-verdien var 7,8.

15 Forskjellige organiske syrer ble inkorporert i basisblandingen (se tabell 4) i samsvar med foreliggende oppfinnelse for å danne prøver 4-21 som er opplistet i tabell 5 i det følgende. Denne tabellen faller ikke innenfor omfanget av foreliggende oppfinnelse, men kan gi et bedre grunnlag for forståelse av oppfinnelsen. Som kontroller ble det fremstilt prøve 1 som ikke inneholdt syreadditiv og prøver 2-3 ble fremstilt uten ureafosfat. Vektfraksjonene (vekt%) av

de tilsatte syrene, basert på den samlede mengden av anvendt basisblanding og tilsatt syre er opplistet i tabell 5 som følger:

Tabell 5

Prøve nr.	Tilsatt syre	Vekt-fraksjon	Utfelling		Uklarhet (NTU)		pH-verdi	
			Forråd	Bruks-løsning	Forråd	Bruks-løsning	Forråd	Bruks-løsning
1	ingen	-	Ja	Ja	390	20	4,3	6,2
2	ureafosfat	0,718	Nei	Nei	0	0	2,4	3,1
3	ureafosfat	0,359	Nei	Nei	0	0	2,7	5,4
4	oksalsyre	0,207	Ja	Ja	710	450	2,6	3,3
5	malonsyre	0,239	Nei	Nei	0	0	2,9	4,7
6	malonsyre	0,120	Nei	Nei	0	0	3,2	5,6
7	ravsyre	0,272	Nei	Nei	73	0	3,5	4,8
8	ravsyreanhydrid	0,230	Nei	75	0	0	3,5	4,8
9	maleinsyre	0,267	Nei	Nei	0	0	2,7	4,9
10	maleinsyre	0,134	Nei	Nei	0	0	3,0	5,6
11	maleinsyreanhydrid	0,226	Nei	Nei	0	0	2,7	4,9
12	DL-eplesyre	0,308	Nei	Nei	0	0	3,2	4,3
13	L(+)-vinsyre	0,346	Ja	Nei	660	0	2,7	3,7
14	itakonsyre	0,298	Nei	Nei	0	0	3,4	4,9
15	glutarsyre	0,304	Nei	Nei	0	0	3,6	4,8
16	adipinsyre	0,337	Nei	Nei	0	0	3,8	5,1
17	pimelinsyre	0,368	Nei	Nei	0	0	3,9	5,3
18	glykolsyre	0,350	Nei	Nei	0	0	3,2	4,0
19	trikarballylsyre	0,269	Ja	Nei	20	0	3,4	5,0
20	sitronsyre	0,444	Nei	Nei	0	0	3,0	4,0
21	sitronsyre	0,222	Nei	Nei	0	0	3,2	5,1

- 5 Ved fremstilling av prøvene 1-15 og 18-21 for testing i dette eksempel 3, ble de faste syrene blandet med basisblandingen før oppløsning av blandingen i 1 liter i det harde vannet med høy alkalitet. Så ble det fremstilt en forrâdsløsning som inneholdt 100 gram av basisblanding med den oppløste syren, pr. liter vann. Deretter ble denne forrâdsløsningen fortynnet 100 ganger for å oppnå en endelig
- 10 bruksløsning med 1 gram av basisblandingen med syren oppløst deri, pr. liter vann.

Når det gjelder prøvene fremstilt med adipinsyre (prøve 16) og pimelinsyre (prøve 17), ble det fremstilt en forrådsløsning med bare 10 gram/liter, fordi det måtte tas hensyn til løseligheten av disse syrene. For alle syrene til stede i testprøvene 2-21 opplistet i tabell 5, ble det tilsatt en mengde syre tilsvarende en
5 surgjøringseffekt på 280 ppm HCO_3^- for å opprettholde en restmengde av HCO_3^- på ca. 70 ppm. I noen tilfeller (prøver 3, 6, 10 og 21) ble halvparten av denne mengden valgt for testing for å kunne bedømme hvorvidt mindre mengder av syre også kan resultere i klare løsninger.

Stabiliteten av vannløseligheten av næringsstoffene oppløst i de forskjellige
10 lagrings- og bruksløsninger ble undersøkt ved å observere hvorvidt utfelling fant sted og ved å måle løsningens uklarhet og pH-verdi. De oppnådde resultater er opplistet i tabell 5 under overskriften "utfelling".

Ved gjennomgang av resultatene angitt i tabellen bør det legges merke til at som et resultat av det relativt høye nivået av fosfater i vannet, nærværet av
15 sulfater og ikke-chelaterte sporelementer i basisblandingen i kombinasjon med det harde vannet (høyt kalsiumnivå) og av høy alkalitet (høyt HCO_3^- -nivå), så vil utfelling normalt finne sted. Dersom ingen syre settes til blandingen (prøve 1), finner utfelling sted, både i forrådsløsningen og bruksløsningen.

På grunn av tilsetningen av en spesifisert mengde av syrene i prøvene ble
20 imidlertid utfelling unngått, både i forråds- og bruksløsningene.

For å redusere pH-verdien så mye som mulig og for å unngå et fall i pH-verdi, er det tilrådelig å anvende et gjødningsmiddel som inneholder en mengde av syre som vil etterlate en restmengde av hydrogenkarbonat i bruksløsningen på 70 ppm. Likevel kan, avhengig av både sammensetningen av gjødningsmidlet og
25 hardheten og/eller alkaliteten i det anvendte vannet, mindre eller også høyere mengder med fordel anvendes.

For tilfredsstillende anvendelse av gjødselblandinger i henhold til foreliggende oppfinnelse er det kritisk at bruksløsningen er absolutt fri for utfellinger. Dette vil garantere at alle næringsstoffer vil være tilgjengelige for planten og at
30 fellinger ikke vil blokkere overrislingssystemet. I denne sammenheng vil blandinger i samsvar med prøve 1 (ingen tilsatt syre) og prøve 4 (oksalsyre) i henhold til dette eksempel resultere i betydelige problemer i praksis og er derfor ikke ønskelige. Selvsagt må også forrådsløsninger være optisk klare og fri for utfellinger. Jo høyere konsentrasjonen av en forrådsløsning er, desto bedre er også det.

Som det kan sees fra resultatene angitt i tabell 5, er de faste syrer oppløst i formuleringene i stand til å forårsake at utfelling unngås både i bruks- og forråds-løsning, med unntak for oksalsyre (prøve 4) og L(+)-vinsyre (prøve 13). Det er kjent at oksalat gir felling med kalsium. Fra resultatene er det forventet at tartrat også gir felling med kalsium. Således anses oksalsyre og vinsyre ikke å være egnet for å redusere pH-verdien i hardt vann med høy alkalitet.

EKSEMPEL 4

Løseligheten av flere vannløselige gjødselblandinger med et relativt høyt fosfatnivå i mykt vann med lav alkalitet ble testet både i en forrådsløsning og en bruksløsning ved romtemperatur (25°C).

Fordi mykt vann generelt ikke inneholder tilstrekkelig kalsium og magnesium i forhold til en plantes behov, ble kalsium- og magnesiumforbindelser (hhv. CaO og MgO) inkorporert i en basisblanding fremstilt med komponentene opp-listet i den følgende tabell 6. Denne tabellen faller ikke innenfor omfanget av foreliggende oppfinnelse, men kan gi et bedre grunnlag for forståelse av oppfinnelsen. Det skal bemerkes at denne basisblandingen inneholder en heller høy mengde av fosfater og den inneholder også sulfater og ikke-chelaterte sporelementer.

Tabell 6

Basisblanding Gjødsel 9-40-9 + 2 CaO + 2 MgO	Vektprosent (vekt%)
Primære makro-næringsstoffer	
Kaliumnitrat	1,87
Ammoniumsulfat	3,75
Mono-ammoniumfosfat	49,46
Mono-kaliumfosfat	19,67
Kaliumsulfat	3,37
Sekundære makro-næringsstoffer	
Magnesiumnitrat	13,11
Kalsiumnitrat	7,65
Mikro-næringsstoffer	
Borsyre	0,078
Koboltsulfat	0,003
Kobbersulfat	0,037

Jern-EDTA	0,77
Mangansulfat	0,135
Natriummolybdat	0,02
Sinksulfat	0,076
Til sammen	100,00

Organiske syrer ble satt til basisblandingen av prøver 3 og 4 i dette eksempel 4 som angitt i den følgende tabell 7. Prøve 1 som var kontrollprøve inneholdt ingen syre og prøve 2 inneholdt ureafosfat. De tilsatte syrer og vektfraksjonene (vekt%) av disse syrer basert på den totale mengde av basisblandingen er opp-

5 listet i tabell 7.

TABELL 7

Prøve nr.	Tilsatt syre	Vektfraksjon (vekt%)	Utfelling	Uklarhet (NTU)	pH
1	ingen	-	Ja	168	3,9
2	ureafosfat	2,5	Ja	94	3,3
3	malonsyre	1,5	Ja	45	3,5
4	malonsyre	2	Nei	0	3,4

Ved fremstilling ble syrene blandet med basisblandingen før oppløsning av blandingen i 1 liter mykt vann med lav alkalitet. En forrådsløsning med 100 gram

10 av denne basisblandingen som inneholdt syren pr. liter vann ble fremstilt.

Stabiliteten av vannløseligheten av næringsstoffene oppløst i de forskjellige forrådsløsninger ble undersøkt ved å observere hvorvidt utfelling fant sted og ved å måle løsningens uklarhet og pH-verdi. De oppnådde resultater er angitt i tabell 7.

15 Fra dataene i tabell 7 kan det sees at en gjødselblanding som inneholder ikke-chelaterte spor-elementer, kalsium, sulfater og et relativt høy nivå av fosfater, vil resultere i utfelling i en forrådsløsning i mykt vann med lav alkalitet (se prøve 1). Dette kan unngås ved tilsetning av en passende mengde av en syre (se prøver 3 og 4). Det kan også trekkes den konklusjon fra resultatene i tabell 7 at ureafos-

20 fat (se prøve 2) ikke er så effektivt som for prøvene som inneholder malonsyre (prøver 3 og 4).

Selv om oppfinnelsen er blitt beskrevet i sine foretrukne former og til en viss grad spesielt, skal det forstås at foreliggende beskrivelse er laget bare ved hjelp av eksempler.

P a t e n t k r a v

1. Vannløselig, fast gjødselblanding k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

- minst én fosforfri organisk syre som er fast ved omgivelsestemperatur og
- 5 har en vannløselighet på minst 10 gram/liter (ved 25°C), hvor syren er til stede i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere HCO_3^- -nivået i vann med mellom ca. 60 og 400 deler pr. million når blandingen anvendes i vann i en dosering på 1 gram pr. liter vann, som målt ved formelen

$$Ac_{\text{produkt}} = \sum_{i=1}^m 61 \frac{n}{M_{w, \text{syre } i}} f_{\text{syre } i} \cdot 1000 \text{ (ppm HCO}_3^-)$$

10 hvor

- Ac_{produkt} tilsvarer den samlede surgjøringseffekten av et gjødselprodukt i deler pr. million HCO_3^- ved en dosering av 1 gram vannløselig gjødningsmiddel pr. liter vann;
- 61 er molekylvekten av hydrogenkarbonat eller HCO_3^- i gram/mol;
- 15 - n representerer antallet av dissosiasjonskonstanter for syren under en pKa-verdi på 6,35;
- $M_{w, \text{syre } i}$ er molekylvekten for syren og uttrykkes i gram/mol;
- $f_{\text{syre } i}$ er den (dimensjonsløse) vektfraksjon av syren i gjødselblandingen;
- 20 - m er antallet av syrer i et produkt, og
- 1000 er en omregningsfaktor for omregning av gram til milligram eller deler pr. million, og
- minst ett gjødselmateriale valgt fra gruppen som består av primære makro-næringsstoffer; sekundære makro-næringsstoffer; mikro-næringsstoffer; og
- 25 blandinger derav;
- idet syren er valgt fra gruppen som består av malonsyre, eplesyre, maleinsyre, ravsyre, itakonsyre, glutarsyre, glykolsyre, adipinsyre, pimelinsyre, sitronsyre, maleinsyreanhydrid, ravsyreanhydrid og blandinger derav
- og hvor syren er til stede i blandingen i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av
- 30 blandingen,
- hvor de sekundære makro-næringsstoffer er valgt fra gruppen bestående av ikke-chelaterte elementer, og

hvor mikro-næringsstoffene er valgt fra gruppen bestående av ikke-chelaterte elementer,

hvor de primære makro-næringsstoffer er valgt fra gruppen som består av fosfor-, nitrogen- og kaliumholdige makro-næringsstoffer og blandinger derav, og

5 hvor de fosforholdige makro-næringsstoffer er i form av fosfater.

2. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte syre er til stede i en mengde på ca. 5 - 40 vekt% av blandingen.

10

3. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfatene er valgt fra gruppen bestående av mono-ammoniumfosfat, diammoniumfosfat, mono-kaliumfosfat og trikaliumfosfat.

15 4. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de nitrogenholdige makro-næringsstoffene er valgt fra gruppen bestående av nitrater, ammoniumsalter og ureaderivater.

5. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at de kaliumholdige makro-næringsstoffene er valgt fra gruppen bestående av kaliumsalter.

6. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at de primære makro-næringsstoffene er til stede i blandingen i en mengde på ca. 1 - 99 vekt% av blandingen.

7. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de ikke-chelaterte elementene er valgt fra gruppen bestående av kalsiumsalter, magnesiumsalter, sulfatsalter og blandinger derav.

30

8. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de sekundære makro-næringsstoffene er til stede i en mengde på 0,1 til 99 vekt% av blandingen.

35 9. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at de ikke-chelaterte elementene er valgt fra gruppen bestående av jernsulfater og -nitrater, mangansulfater og -nitrater, kobbersulfater og -nitrater, sinksulfater og nitrater, koboltsulfater og -nitrater, borsyre, molybdater og blandinger derav.

5

10. Gjødseiblanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at mikro-næringsstoffene er til stede i blandingen i en mengde på ca. 0,1 - 50 vekt% av blandingen.

10

11. Gjødseiblanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at den omfatter den organiske syren i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av blandingen og gjødseimaterialet i en mengde på ca. 10 - 99 vekt% av blandingen.

15

12. Gjødseiblanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at den omfatter

- den organiske syren i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av blandingen;
- mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat i en mengde på ca. 1 - 99 vekt% av blandingen;

20

- kalsiumnitrat i en mengde på ca. 0,1 - 99 vekt% av blandingen; og
- andre gjødseimaterialer i en mengde på ca. 0 - 75 vekt% av blandingen.

13. Gjødseiblanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at den omfatter

25

- den organiske syren i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av blandingen;
- mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat i en mengde på ca. 1 - 99 vekt% av blandingen;

- kalsiumnitrat i en mengde på ca. 1 - 99 vekt% av blandingen;
- spormetallsulfater og -nitrater i en mengde på ca. 0,1 - 50 vekt% av blandingen; og

30

- andre gjødseimaterialer i en mengde på ca. 0 - 75 vekt% av blandingen.

14. Gjødseiblanding ifølge krav 13,

karakterisert ved at de andre gjødseimaterialene omfatter magnesium-nitrat.

35

15. Gjødse**l**blanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter
- den organiske syren i en mengde på ca. 2 - 90 vekt% av blandingen;
 - 5 - mono-ammoniumfosfat eller mono-kaliumfosfat i en mengde på ca. 1 - 99 vekt% av blandingen;
 - spormetallsulfater og -nitrater i en mengde på ca. 0,1 - 50 vekt% av blandingen; og
 - andre gjødse**l**materialer i en mengde på ca. 0 - 75 vekt% av blandingen.
- 10
16. Gjødse**l**blanding ifølge krav 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de andre gjødse**l**materialene inkluderer magnesiumnitrat.
- 15
17. Vandig gjødse**l**løsning bestående av en vannløselig fast gjødse**l**blanding ifølge ethvert av de foregående kravene,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er oppløst i vann.
18. Vandig gjødse**l**løsning ifølge krav 17,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter ca. 5 - 40 vekt% av løsningen.
19. Vandig gjødse**l**løsning ifølge krav 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter ca. 0,05 - 1 vekt% av løsningen.
- 25
20. Vandig gjødse**l**løsning ifølge krav 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vannet er hardt vann og/eller har en høy alkalitet.
21. Fremgangsmåte for å unngå utfelling av næringsstoffer i en vandig gjødse**l**blanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene med å
30 tilveiebringe en vannløselig fast gjødse**l**blanding ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene 1-16,
oppløse nevnte blanding i vann for å oppnå en stabil utfellingsfri forråds- og bruksløsning.

22. Fremgangsmåte ifølge krav 21, k a r a k t e r i s e r t v e d at vannet er hardt vann og/eller har en høy alkalitet.