

Agro- és növényvédelmi kémia

tárgyfelelős: Czinkota Imre egyetemi docens

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem

Környezettudományi Intézet, Talajtani és Agrokémiai Tanszék

oktatók: Rétháti Gabriella tanszéki mérnök

Gulyás Miklós egyetemi adjunktus

Tolner László egyetemi magántanár

Műtrágyák Növényvédőszer

Műtrágyák

Tankönyv: **Agrokémia és növényvédelmi kémia**

Loch Jakab – Nosticzius Árpád, Mezőgazda Kiadó

https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_521_A_grokemia_es_novved_kemia/ch08s02.html

Ajánlott: Talajtan és Agrokémia alapjai jegyzet (Tolner László)

<http://tolner.hu/konyv/Talagrjegyz.pdf>

Előadás anyagok:

<http://www.tolner.hu/okt/AgrNovvedK5/AgrNovvedK5.html>

SZILÁRD

(Por, szemcsés kristályos)



egyszerű

összetett

FOLYÉKONY



oldat
(egy- és többkomponensűek)

szuszpenzió

Szilárd műtrágyák

Nitrogén műtrágyák

Ammónium-nitrát



34% N, higroszkópos



oldatból bepárlással, kristályosítással; gyors hűtés
hűtőtoronyban; szárítás 0,5% nedvességig

Tapadás csökkentésére védőréteggel vonják be.

Tárolása!!!

- 6 réteg
- hőhatás
- szerves anyag

170 °C-on:



185 °C-on:

heves bomlás

400-500 °C-on:



Nitrogén műtrágyák

Mészammon salétrom



pétisó: 25% N eredeti

újabb: 27-28% N + 2% Mg

mészkeő helyett dolomit



} csökkenti a higroszkóposságot,
robbanásveszélyt; savanyító hatást (Ca^{2+})

NH_4NO_3 olvadék + mészkeőliszt v. dolomitliszt

Nitrogén műtrágyák

Ammónium-szulfát

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20-21% N 25% S (repce)

$2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ higroszkópos

Kénsavban nyeletik el az ammóniát, bepárlás, kristályosítás

Nátrium-nitrát a nitrogén műtrágyák elődje

NaNO_3 16% N

Chilei salétrom – bányászott termék

Kilúgozzák a sótartalmat, átkristályosítás.

Nitrogén műtrágyák

Kalcium-nitrát

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 11,9-14% N a víztartalomtól függően,
higroszkópos



(Egri csillagok)

Magyarországon nyersfoszfátok salétromsavas feltárása során melléktermék.

Nitrogén műtrágyák

Karbamid

A legkoncentráltabb N műtrágya: 46,6% N

Higroszkópos, vízben jól oldódik: - talajtrágya
- permetezőtrágya

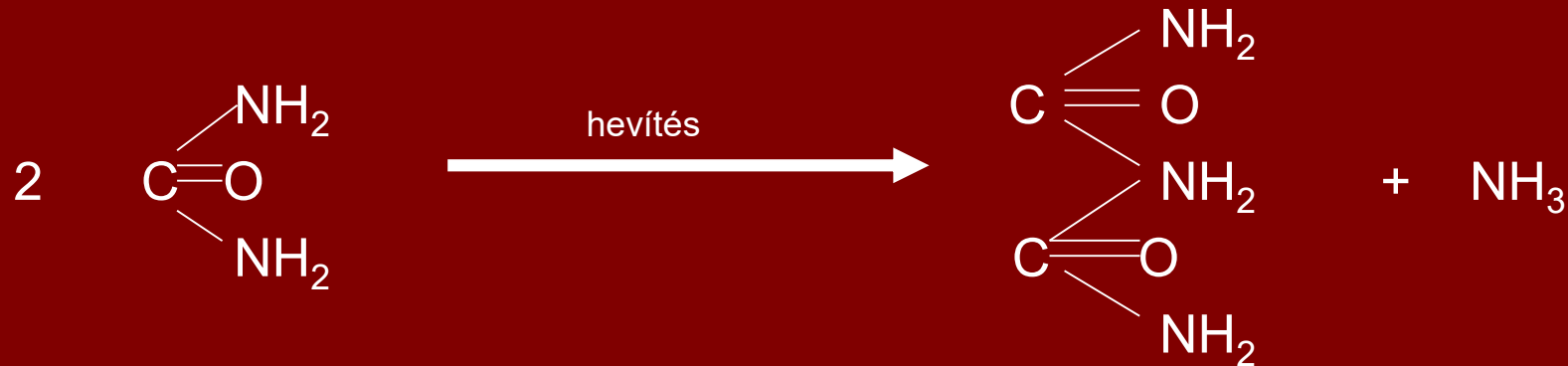
Előállítás:



Bepárlás 100 °C alatt.

Nitrogén műtrágyák

Mérgező biuret képződés: (takarmányadalék probléma)

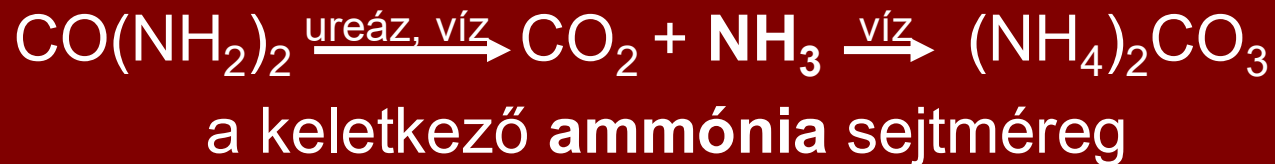


Tárolás: - száraz helyen, 6 rétegben
- szemcsés karbamid kevésbé higroszkópos

Előnyei: - szállítás, raktározás, kiszórás költsége kisebb
- növények levélen is képesek hasznosítani
- növényvédőszerrel is, öntözővízben is kipermetezhető
- kémiaailag semleges, nem károsít, repülőgéppel is kiszórható

Nitrogén műtrágyák

Hátrányai: - csírázásgátló hatás



hőmérséklet: 20-25 °C, nedvesség kedvez, aerob

Mérgezést még okozhatja:



***KARBAMIDOT 1-2 HÉTTEL VETÉS ELŐTT KELL
KIJUTTATNI !!!***

(Ennyi idő alatt az ammónia nitrifikálódik a talajban)

Lassú hatású nitrogén műtrágyák

A nitrogénvegyületek vízben jól oldhatók. Talajban a nitrát különösen mozgékony (kimosódik), mivel nem kötődik a szintén negatív töltésű talajkolloidokhoz.

Cél: minél később alakuljon át a műtrágya nitrogén nitráttá.

A lassú hatású nitrogén műtrágyák alapanyaga karbamid

Három típusba sorolhatók:

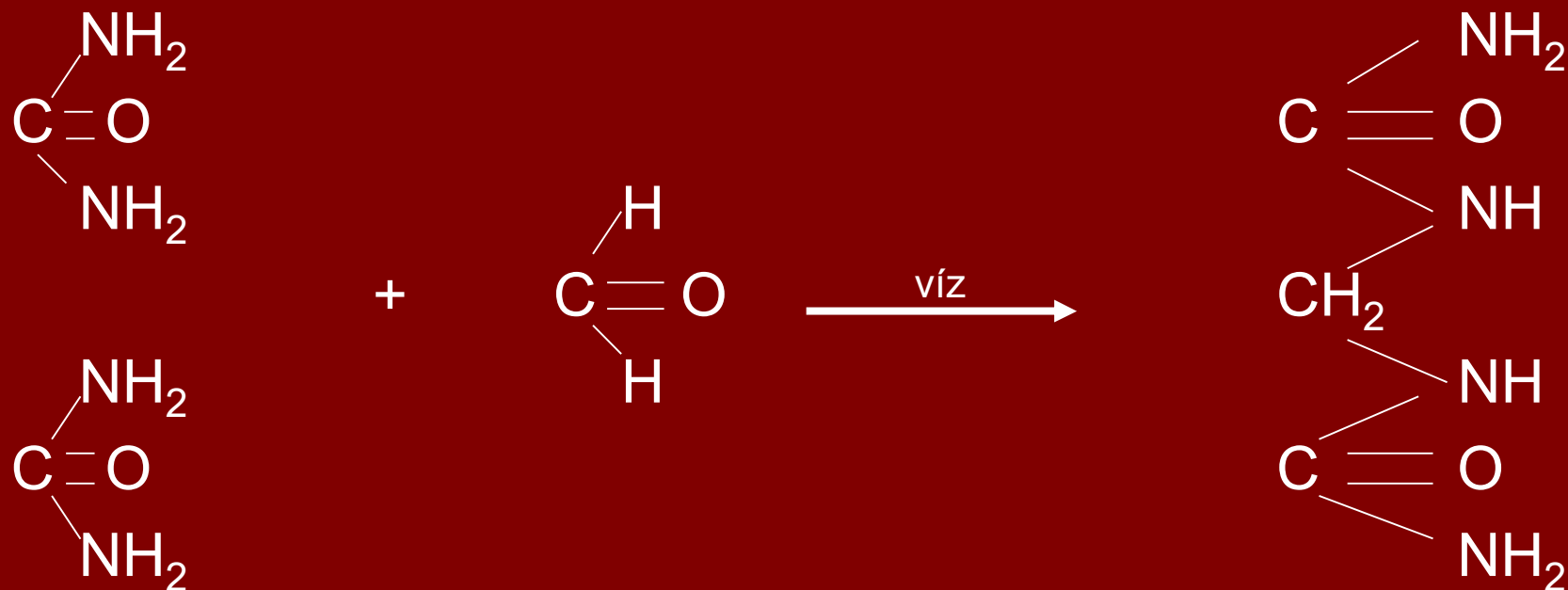
- 1. Polimerképzés - Karbamid-aldehid kondenzátumok***
- 2. Oldódásgátló bevonat alkalmazása***
- 3. A nitráttá alakulás kétlépéses (hidrolízis, nitrifikáció) folyamatának gátlása inhibitorokkal***

Lassú hatású nitrogén műtrágyák

1. Karbamid-aldehid kondenzátumok

karbamid-formaldehid

Ureaform, Nitroform stb. legalább 38% N



Oldhatóság függ:

- mólaránytól (2:1 – 11:10)
- lánchosszúságtól (3 – 21 C atom)
- körülményektől (pH, hőmérséklet)

Lassú hatású nitrogén műtrágyák

2. Bevonatos műtrágyák

- **karbamidot** bevonják  az oldódást gátolja
- 30-36% N

Bevonat anyagai:

- kén
- egyéb szervesetlen anyagok (Mg-ammónium-foszfát)
- polimer bevonat (zsírsavak glicerinszteréből és diciklopentadiénből), ureaform, aszfalt, bitumen

Lassú hatású nitrogén műtrágyák

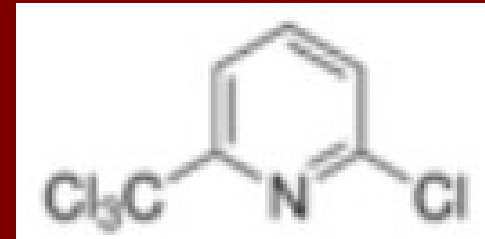
3. Inhibitoros műtrágyák

a. Karbamid hidrolízisének $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{\text{ureáz, víz}} \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
gátlása **ureáz inhibitor**okkal

pl.: fém-ditiokarbamátok Cu vegyületekkel

b. Az NH_3 átalakulása **nitrifikációgátló**kkal lassítható

N-serve: 2-klór-6-(triklór-metil)-piridin



0,5 – 10 ppm hatására a nitrifikáció több hétre gátolható

DCD: dicián-diamid $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 5-10%N

Foszforműtrágyák

- Nyersfoszfátok, apatitok:**
- primer: magmatikus kőzet
(Kola –foszfát, fluorapatit)
 - szekunder : üledékes kőzet
(USA, Észak – Afrika, hidroxilapatit)
biológiai eredet – Cd szennyezés!



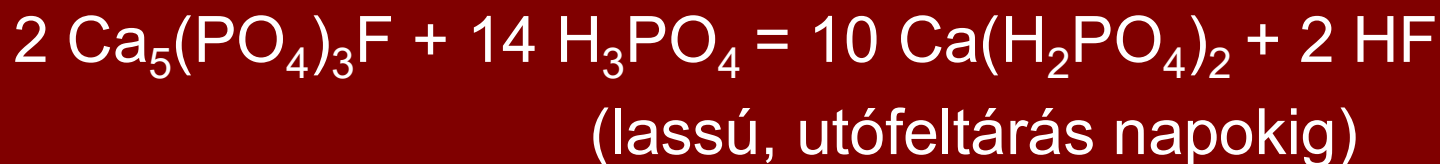
25-40% P_2O_5

Műtrágyagyártás – oldhatóság növelés

- Finomra őrlés (hidroxilapatit nyersfoszfát – savanyú talajokra)
elhúzó hatás
- Savas feltárás (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 -> hidrogénfoszfátok)
- Hőkezelés (alkáli és metafoszfátok) - termofoszfátok

Foszforműtrágyák

Szuperfoszfát kénsavas feltárás



- Vízoldható P_2O_5 17-18-20%
- Gipszet tartalmaz
- Nedvesség 15%
- Foszforsav: 3-5% (szabad savtartalom)
- Savas, higroszkópos
- Kénsavhiány lokálisan: feltáratlan maradhat

Foszforműtrágyák

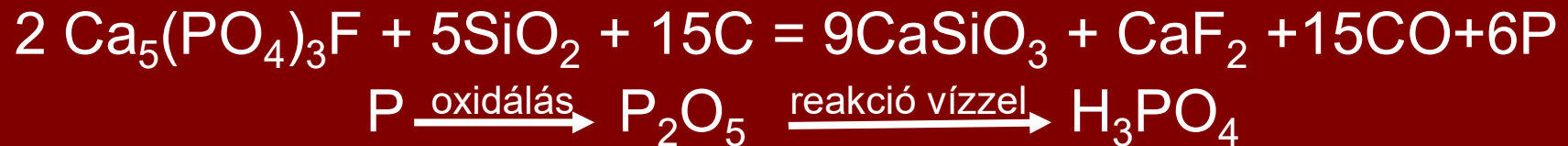
Triplefoszfát foszforsavas feltárás



gipszet nem tartalmaz!

1. fázis:

H_3PO_4 előállítása: - extrahálással (kénsavas feltárásból)
- elemi P-n keresztül 1400 – 1600 °C



2. fázis (foszforsavas feltárás):

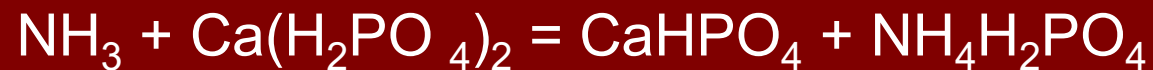


Hatóanyag: **46% P_2O_5** , **4% foszforsav**, 4% víz
nem higroszkópos, jól szórható, nem csomósodik

Foszforműtrágyák

Ammonizált szuperfoszfát

A **szabad foszforsavat semlegesítik** a szuperfoszfátban NH_3 – val:



P_2O_5 : 17 – 18%

N: 3 – 4%

szárítás, osztályozás, őrlés, hűtés, púderozás
jobb fizikai tulajdonságok

Termofoszfátok

főleg citrátoldható P_2O_5

1. hőkezelés olvasztás nélkül (Na_2CO_3 vagy Na_2SO_4 -tal)

pl: Rhenánia – foszfát: $CaNaPO_4$
 P_2O_5 : 24-28%

2. Olvasztással: P_2O_5 : 64%

Nyersfoszfát \longrightarrow Olvasztás pl: $Ca(PO_3)_2$
üvegszerű bevitele P_2O_5 \longrightarrow Ca – metafoszfát

3. Thomas salak – nyersvas finomítása

14 – 20% P_2O_5 (citrátoldható)

$5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$

savanyú talajon

Kálium műtrágyák

Magmatikus kőzetek → tengervíz → sótelepek (rétegek)

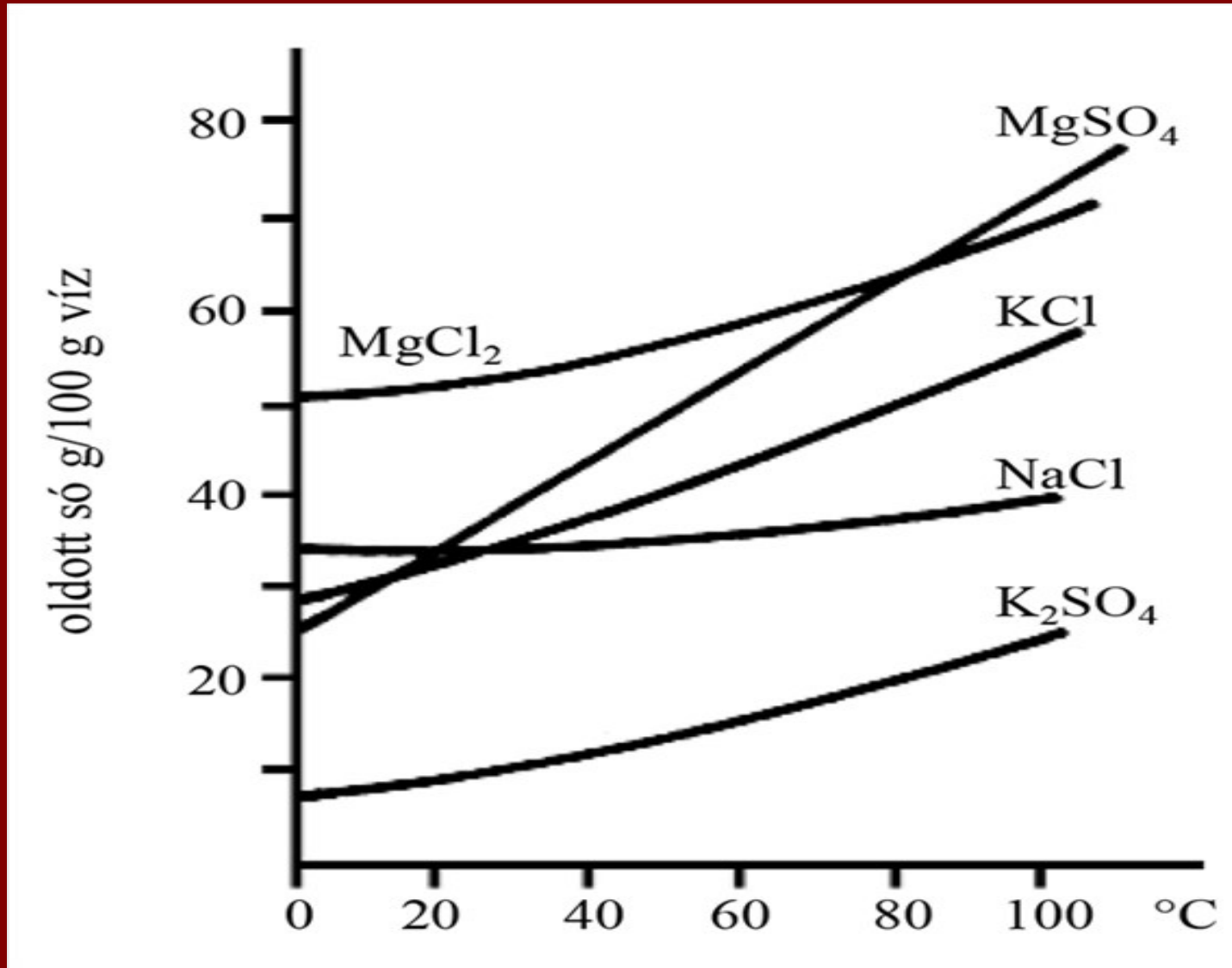
K- só – fedősó

- Tisztítás:
- átkristályosítás
 - flotálás
 - fajsúly szerinti osztályozás

	K ₂ O%
Szilvin (KCl)	63
Szilvinit (nKCl.mNaCl)	12-22
Karnallit (KCl-MgCl ₂ · 6H ₂ O)	17
Kainit (MgSO ₄ · KCl · 3H ₂ O)	19
Langbeinit (K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄)	23
Polihalit (K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O)	15,5
Kálisalétrom (KNO ₃)	46,5

Kálium műtrágyák

Tisztítás: - átkristályosítással – az eltérő oldhatóságok alapján



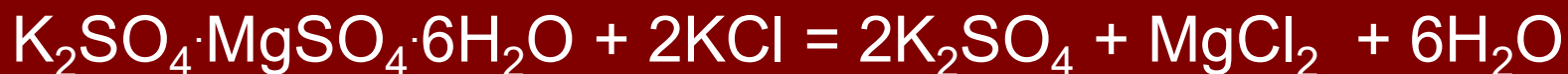
Kálium műtrágyák

- KCl** : - fehérszürkés és kissé vörös színű műtrágyák
- jól oldódnak, semlegesek, de fiz. savanyúak
 - kissé higroszkópos, de helytelen tároláskor csomósodik
 - finom kristályos anyag
 - klórra érzékeny növények: dohány, komló, bogyósok

40%-os (38-42%) K_2O

50 és 60%-os kálisó (50-60% K_2O)

K_2SO_4 : - 48-52% K_2O



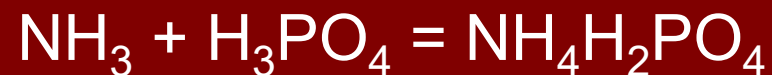
kálikamex

Összetett műtrágyák

Minden molekulájában több tápanyag – **komplex műtrágyák**

Monoammónium-foszfát (MAP)

62% P₂O₅, 12% N



- vízben jól oldódik
- kedvezőtlen P/N

Diammónium – foszfát:

54% P₂O₅, 21%N



Összetett műtrágyák

Kevert műtrágyák

Ammonizált szuperfoszfát:

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 13-15% P_2O_5 , 6-7% N

túlzott ammonizálás foszfátreverzió ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

Nitrofoszfátok

Apatit salétromsavas feltárása



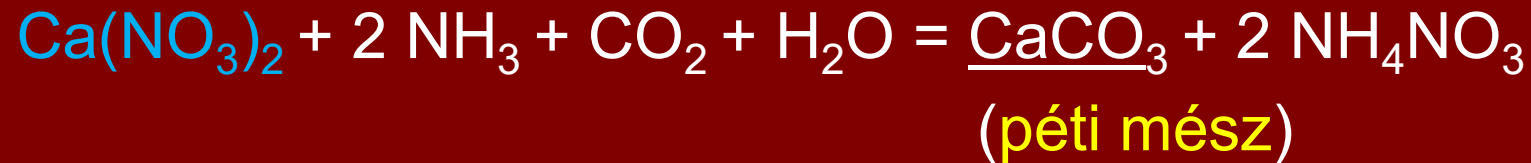
Nehezen kristályosítható, szabad sav tartalom

Nitroszuperfoszfát 13-15% P_2O_5 , 6-7% N

Összetett műtrágyák



40% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kikristályosítása (4 mol)



NP műtrágya (20-20%) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

NPK műtrágya

$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{KCl}$ minden szemcsében

CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , KNO_3 stb.

Összetett műtrágyák

Magnézium-ammóniumfoszfát

vízben kis mértékben oldódik → lassan ható (N műtr.bev. is)



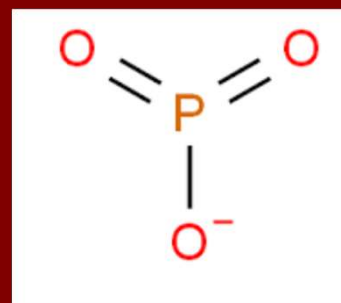
Kálium-metafoszfát



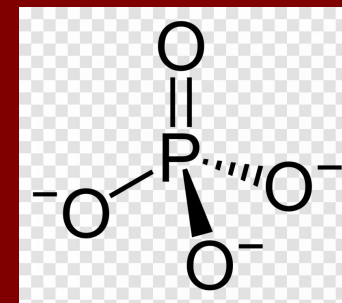
60% P_2O_5

40% K_2O

kis oldhatóság, lassan ható



metafoszfát-ion



ortofoszfát-ion



Iparilag kevert műtrágyák: bármilyen arány;
kémiai-fizikai feltételek!

Szilárd műtrágyák minőségi követelményei

1. *Felhasználás: szállítás, raktározás, keverés, kiszórás, hasznosulás, stb.*

- hatóanyagforma és hatóanyag koncentráció → kísérő elemek
- oldhatóság (vízoldhatóság)
- savasság, szabad savtartalom-kémiai savanyúság (fiziológiai-, biológiai-savanyúság)
- mészindex, sóindex
- higroszkóposság, tapadás
- kikészítés módja és formája (por, szemcsés kristály, folyadék)
- a szemcse mérete, szilárdsága és eloszlása
- a műtrágyák keverési lehetőségei

Szilárd műtrágyák minőségi követelményei

1. **Kémiai savanyúság** szabad savtartalom, savas hidrolízis

2. **Fiziológiai savasság**

NH_4^+ és K^+ műtrágya $\xrightarrow{\text{felvétel}}$ szelektív felvétel

3. **Biológiai savasság** (nitrifikáció)



Kritikus relatív légnedvesség (KRL):

Nem higroszkópos: KRL = 75 – 80

Higroszkópos: KRL < 50 - 60

keverés növeli a higroszkóposságot (csökkenti a KRL-t)

Púderanyagok (dolomit, kovakő, bentonit, stb.)

Műtrágya keverés követelményei

Üzemben: száraz keverés → keverési táblázat!

Keverhető készítmények → kiszórás előtt

Bulk Blending

A keverhetőség kémiai feltételei:

- Szuperfoszfát nem keverhető Ca-tartalmú műtrágyával és javító anyagokkal (foszfátreverzió)
- Szabad sav tartalmú szuperfoszfát nem keverhető NH_4NO_3 -tal, mert nitrózus gáz képződik
- NH_4 sók nem keverhetők bázikus hatású műtrágyákkal (pl. Thomas salakkal), mivel NH_3 képződik
- Karbamid nem keverhető szuperfoszfáttal és NH_4NO_3 -tal, mert nedvszívó vegyületet képez

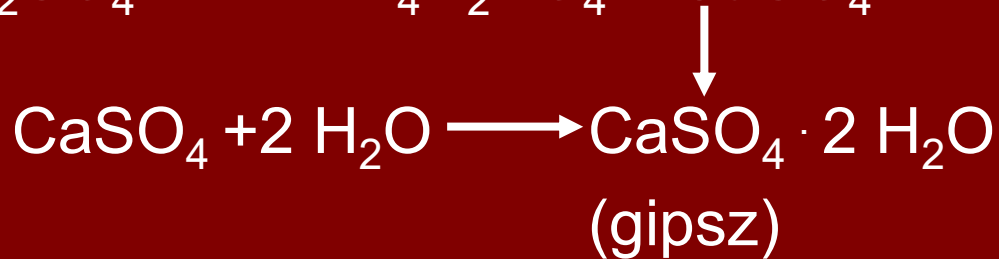
Műtrágya keverés követelményei

Kémiai összeférhetőség:

Nedvességtartalom \longrightarrow reakció



csomósodik



veszteség



Műtrágya keverés követelményei

Fizikai – kémiai tulajdonság:

Cserebomlás \longrightarrow higroszkóposság nő

Karbamid – Ammónium-nitrát \longrightarrow keverék

KRL: 75 59 **18**

Biztonság technikai követelmény:

$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$ \longrightarrow robbanásveszély!

Műtrágya keverés követelményei

Fizikai feltételei:

- Nem keverhető különböző formájú és szemcse összetételű műtrágya, mivel szétválnak (pl.: por -kristály, apró szemcse - normál szemcse stb.)
- Hasonló szemcseméretekből lehet homogén keverék
- Ne legyen a komponensek hatóanyag tartalma nagyon különböző
- Nem lehet nedves, tapadós, csomós a keverni kívánt műtrágya
- Figyelni kell a műtrágya higroszkóposságát

A főbb műtrágyák kísérőelemei és néhány fizikokémiai tulajdonsága

Műtrágyák megnevezése	Kísérőelemek kg/100kg					Mész index CaCO ₃	Sóindex NaNO ₃ = 100%	KRL % 30 °C- on
	CaO	MgO	S	Na	Cl			
Mészammon – salétrom	10-20	2-7				-10	75	61
Ammónium – nitrát						-60	61	59,4
Ammónium – szulfát			23,5			-100	69	79,2
Kálcium – nitrát	27	2,5				+60	53	46,7
Karbamid						-80	31	75,2

Mészindex: 100 kg műtrágya lúgosító hatásának CaCO₃ egyenértéke, ha negatív, akkor annyi CaCO₃ kell a savanyító hatás ellensúlyozására

Sóindex: a műtrágya ozmotikus hatása a NaNO₃-hoz viszonyítva (%)

A főbb műtrágyák kísérőelemei és néhány fizikokémiai tulajdonsága

Műtrágyák megnevezése	Kísérőelemek kg/100kg					Mész index CaCO ₃	Sóindex NaNO ₃ = 100%	KRL % 30 °C-on
	CaO	MgO	S	Na	Cl			
Szuperfoszfát (egyszerű)	25-30		12-14			+20	10	93,7
Termofoszfát	30	1		15	2-10	+50		97
Kálium – klorid 40%-os	1	2	1,5	10	45	-40	46	84
50%-os	0,5	0,7	0,5	3,8	47			
60%-os				1,1	46			
Kálium – szulfát		1	17	0,5	1,5	-20	32	96,3
Monoammónium – foszfát						-40	35	91,6
Nitrofoszka 16-16-16	10					-30	35	50
Ipari kevert 10-10-10	20		8					45
Triplefoszfát	10					+30		94

MÉSZTRÁGYÁK

CaCO_3 – tartalom, javító anyagok

mészkeő

dolomit

mészttufapor

gipsz

mésziszapok - cukorgyári

- péti mész

- lápi mész

MIKROELEM TRÁGYÁK

- a talajkémhatásától függ az érvényesülésük:

savanyú talajon nagy a túladagolás
veszélye, lúgos talajon mérsékelt hatás



lekötődhetnek

(oldatban vegyületekké alakulnak)

- permetező trágyázással (vízoldható)

MIKROELEM TRÁGYÁK

1. Gyorsan ható mikroelem trágyák

- a. Szervetlen, vízben oldható vegyületek
- permettrágyaként, talajba – kis mennyiség
 - Fe: lúgos talajon megkötődik

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	9,8 % Fe
$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	27,0 % Mn
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	25,4 % Cu
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	22,8 % Zn
H_3BO_3	11,3 % B
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	11,3 % B
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	54,4 % Mo
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	39,6 % Mo
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20,4 % Co

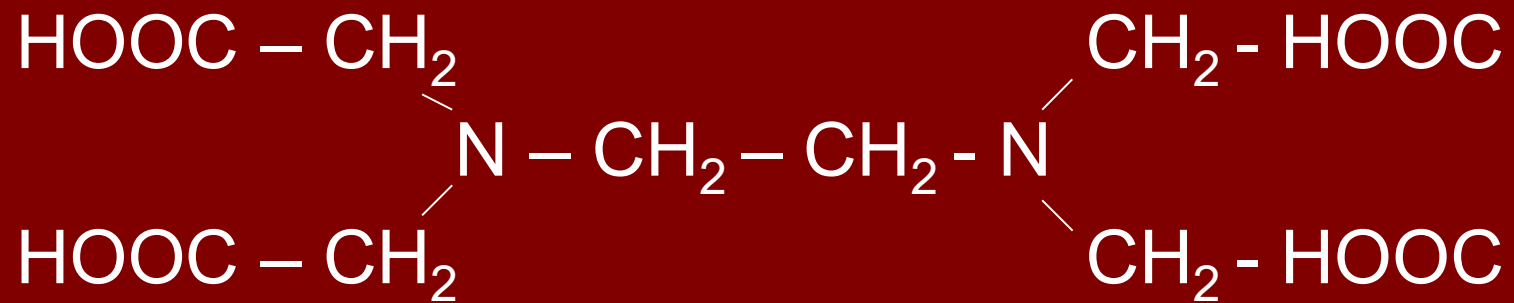
MIKROELEM TRÁGYÁK

b. Kelátok:

- sajátos szerkezetű fémkomplexek,
 - datív kötés, kismértékű disszociáció
-
- permettrágyaként és talajtrágyaként
 - EDTA (etiléndiamin – tetraecetsav)
 - Fe: lúgos talajon, szőlő, őszibarack
Sequestren (Fe, Mn, Zn, Cu – EDTA)
 - néhány kg/ ha talajon
 - 0,1 – 0,2 % permettrágyaként

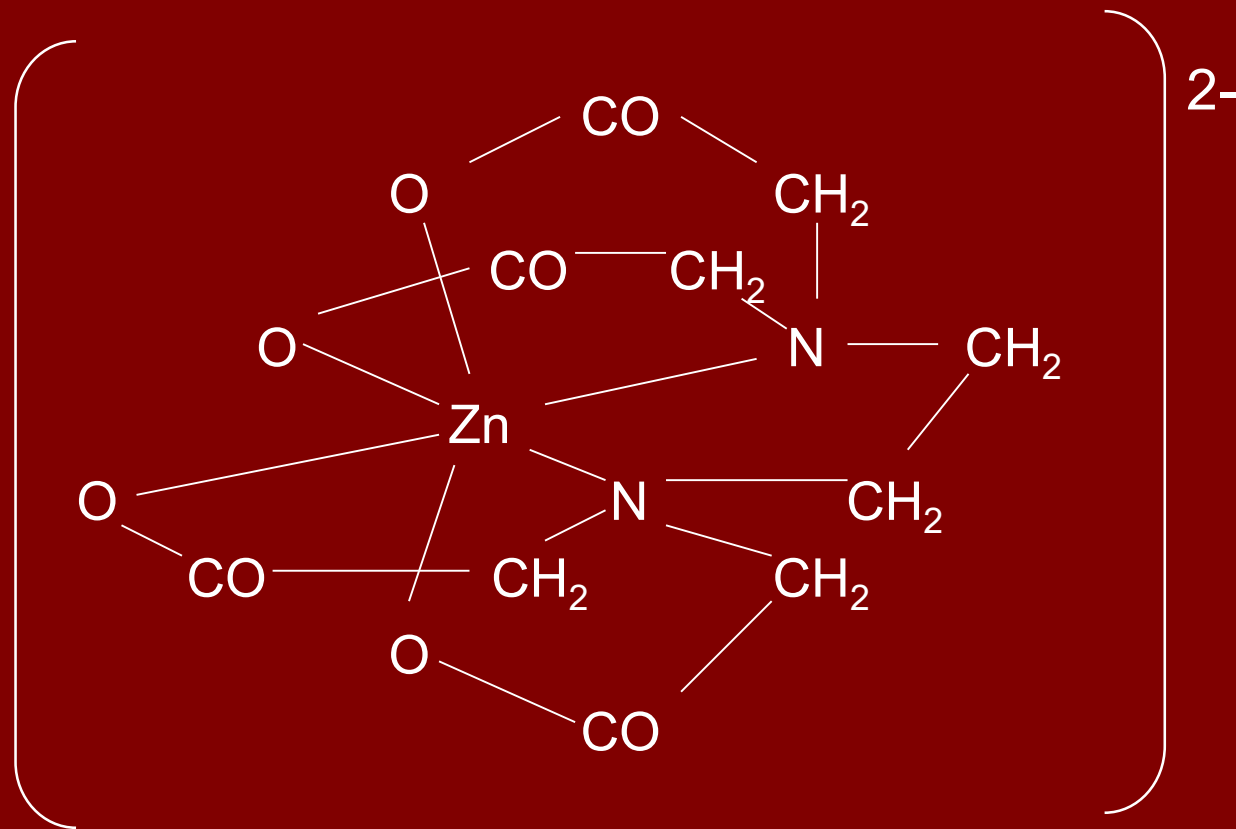
MIKROELEM TRÁGYÁK

EDTA szerkezeti képlete:



MIKROELEM TRÁGYÁK

EDTA térszerkezete:



MIKROELEM TRÁGYÁK

c. Mikroelem tartalmú N és NPK oldatok

- vízoldható hatóanyagok - komplex hatás

Wuxál – folyékony

9 % N, 9 % P_2O_5 , 7 % K_2O
Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, kelátok
+ növekedés serkentő anyagok:
β-indolil-ecetsav
B₁-vitamin

Mikramid - szilárd

45 % N, 0,4 % K_2O
Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, kelátok

MIKROELEM TRÁGYÁK

d. Mikroelem tartalmú szuperfoszfát

- 1 - 2% mikroelem
- keveréssel, szabad sav old.

2. Lassan ható mikroelem trágyák

- Fém – ammónium – foszfátok
- mikroelem tartalmú ammonizált
- Szuperfoszfát
- mikroelemtartalmú kálium – metafoszfát
- egyéb
 - lassan oldódó bevonat
 - adszorbenséhez kötött mikroelemek

Folyékony műtrágyák

Előnyük:

- műtrágyagyártás közbenső termékei
(pl.: cseppfolyós NH_3)
- Kevesebb kézimunkaerő – jobb technikai feltételek
(szállítás, tárolás, szórás)
- Vízben oldott tápanyagok – egyenletes kijuttatás

Folyékony műtrágyák

1. Cseppfolyós ammónia: 82,2 % N

nagy nyomású – nyomásálló, acéltartályok (20 atm)

12 – 15 cm mélyre injektálják

Talajban gázzá alakul adszorbeálódik

Magyarország: 5000 t/év

2. Vizes ammónia, ammóniakátok : 20 % N

alacsony nyomáson (0,15 atm) tárolják – öntöttvas

kis koncentráció nagy szállítási költségek

Dúsítás: NH_4NO_3 ill. karbamiddal - 40-50%-os N

Fémeket korrodálják; Magyarországon nem

használják

Folyékony műtrágyák

3. Karbamid - , ammónium-nitrát oldatok (UAN)

- szabad NH_3 -at nem tartalmaz
- töményebb oldat készíthető: 0 °C:
 - NH_4NO_3 telített old.: 19%N
 - Karbamid telített old.: 18%N
 - Együtt telített old.: 28 – 32%N
- korrozív tulajdonság
- előállításuk egyszerű Forró, tömény oldatokat elegyítik
Pét.: Nitrosol 28 (+ Ca, Mg, Fe, Mn, Zn)

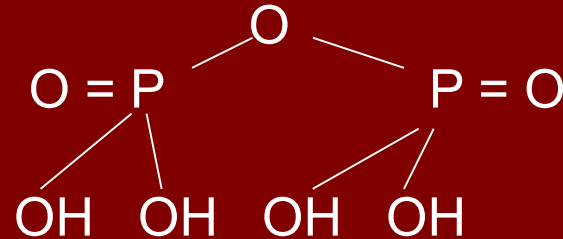
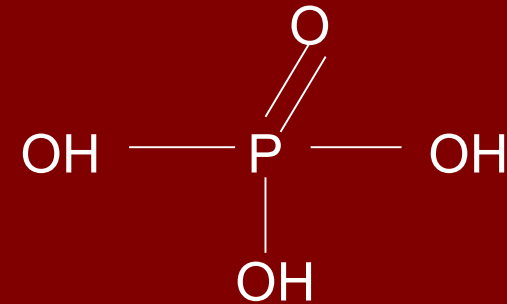
4. Ortofoszforsav alapú NP oldatok:

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3$	8% N, 24% P_2O_5
dúsítás UAN-nal	13 – 13 – 0
	16 – 8 – 0

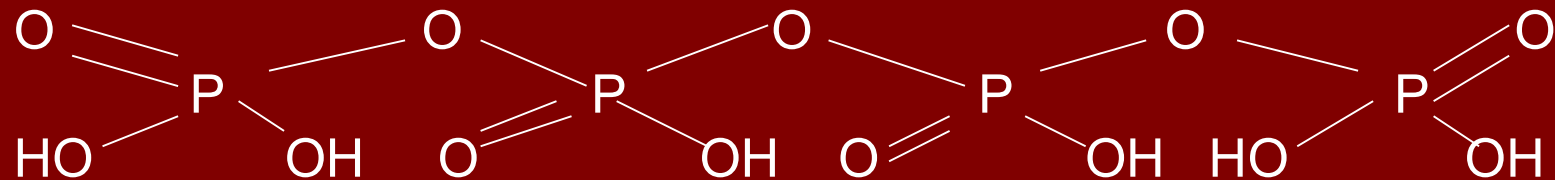
Folyékony műtrágyák

5. Polifoszforsav alapú NP oldatok:

ortofoszforsav H_3PO_4
 piro – foszforsav $H_4P_2O_7$



Tetra – polifoszforsav:



Alapoldat: ammónium- polifoszfát oldat + UAN

10 – 34 – 0
 11 – 37 – 0
 12 – 44 – 0

komplexbéző sajátságok miatt mikroelemekkel egészítik ki.

Folyékony műtrágyák

6. NPK oldatok:

NP oldatok kiegészítésével 60 % KCl

- karbamid **UAN**, NH_4NO_3

- pl. 10 – 10 – 10, 15 – 5 – 5

7. Szuszpenziós műtrágyák: (össz. hatóanyag 40 – 50 %)

- részben oldott, részben szuszpendált

telített oldat

kolloid ill. makrokristályos

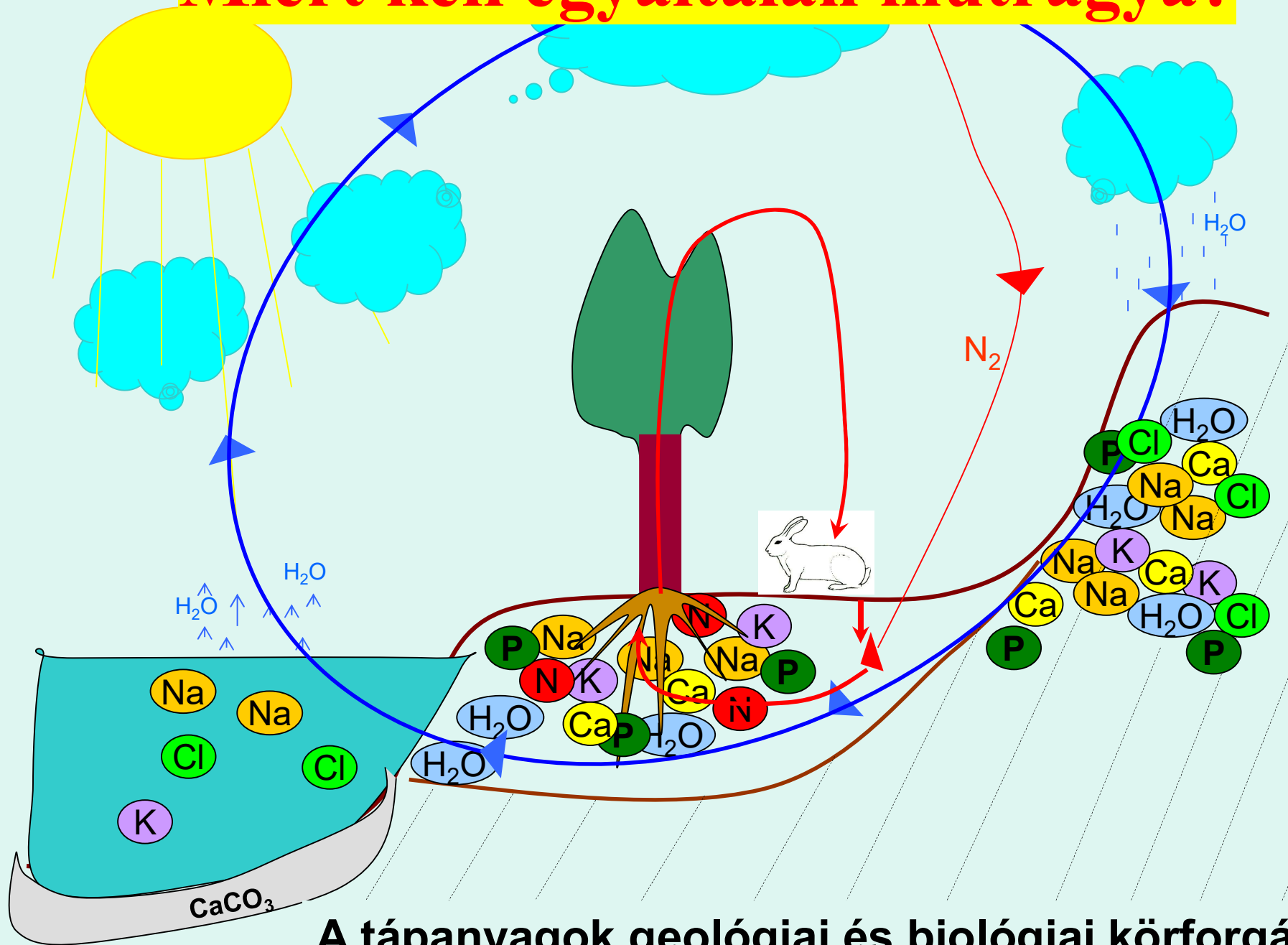
alap: - **UAN**, **NP** oldatok, P: dikalcium foszfát is, K : KCl

- **MAP** + UAN + KCl

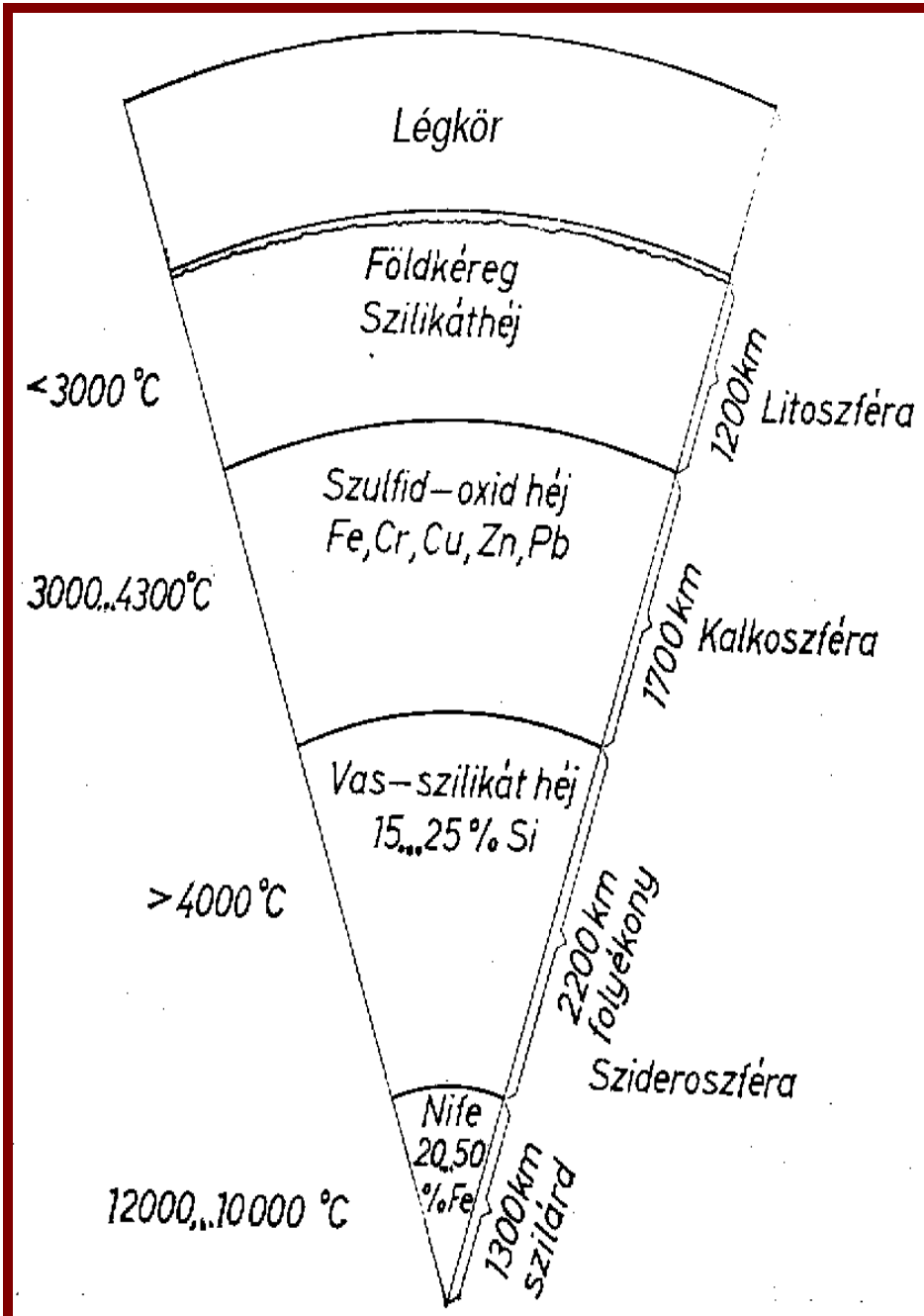
- követelmény: szuszpenzió stabilitása
kristályképződését, ülepedését megakadályozzák

adalékanyagok
(melasz, bentonit)

Miért kell egyáltalán műtrágya?



A tápanyagok geológiai és biológiai körforgása



Sugár: 6000 km. Szilárd: 10-40 km

A földfelszín 2/3 vízzel borított

A kontinensek mozgása

néhány cm/év.

Afrikai kontinens kéreglemeze
becsúszik az európai lemez alá.

Alpok és a Kárpátok felgyűrődése
20 millió éve tart

Feszültség a kőzetlemezekben –
földrengés

Tengeri üledékek a felszínen

1000 km vastag léggör

Sugárzások megszűrése,

Energia megőrzés,

Oxigén, széndioxid, nitrogén szolg.

Vízkörforgás

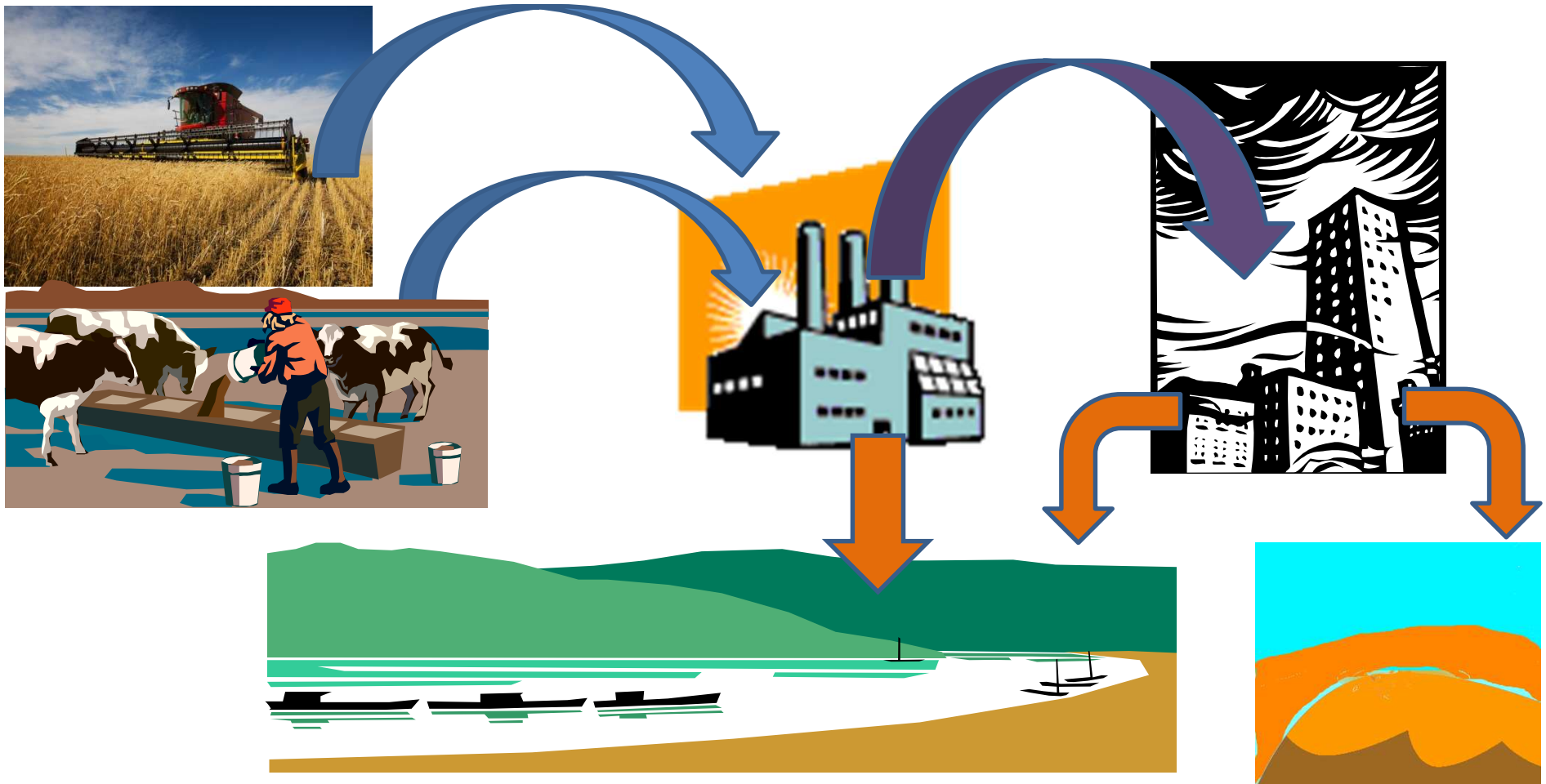
Növényi tápelemek körforgása – hagyományos mezőgazdaság



Nagyüzemi mezőgazdaság – élelmiszeripar – városi fogyasztás
(árutermelő)

Nincs körforgás

Növényi tápanyagok szemétkben, szennyvízben




Növényi tápelemek kontinentális mozgása

Szerves trágyázás
Nitrát direktíva
170 kg N/ha/év

Talajvíz

Átlag NO_3 mg/l

-  < 25
-  25–40
-  40–50
-  ≥ 50