

weighed in one at a time, with continuous mixing, until the batch is complete.

A wide variety of liquid mixed fertilizers is produced. Typical ones are 5-10-10, 7-14-7, 8-8-8, 14-14-0 and 16-8-0. Grades corresponding to most of the popular solid mix grades can be produced. An exception is a ratio such as 1:4:4, which is a widely used solid mix ratio but is not made normally as a liquid mix since the low pH might give excessive corrosion. On the other hand, liquid mixes provide an advantage in making ratios with high nitrogen content, such as 2:1:x and 3:1:x, because the source of supplemental nitrogen used is less expensive than the solid nitrogen materials used in solid mixes.

As noted earlier, the main economic disadvantage in making liquid mixes stems from the relatively low cost of superphosphate in some parts of the country. Where conditions are such that superphosphate can be made at low cost, solid mixtures are generally more economical than liquids. However, there is a general trend in the solid fertilizer industry to the use of ammonium phosphate as a base solid in mixes, a practice quite similar to the use of ammonium phosphate solution as the base in liquid mixes. Thus, use of the same phosphate raw materials is approached and the economics depend more on the cost of shipping and handling the raw materials.

Solubility relationships

The advent of liquid mixed fertilizers has presented some new and unique problems to the fertilizer industry. One of these is the complex nature of the solubility relationships involved. A knowledge of these relationships is important because it is desirable to make a product with as high concentration as possible but without getting the concentration so high that crystallization will occur when the product is exposed to low temperatures. Since the allowable concentration varies widely with change in nutrient ratio and type of raw materials, solubility data is a basic need in liquid mixed fertilizer production.

For the usual combination of raw materials, a six-component solubility system is involved: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{NH}_4\text{NO}_3\text{NH}_3\text{H}_3\text{PO}_4\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Compounds that may appear in this system as crystallizing solids, depending on ratio of components and temperature, are $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , KCl and KNO_3 . Parts of this system have been studied and the data reported in the literature. For example, BROSHEER and ANDERSON (3) studied the system $\text{NH}_3\text{H}_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ and FLATT et al. (9) studied the system $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{NH}_3\text{H}_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$. Several other studies have been reported but none involved more than four of the components.

During the past 10 years, after major production of liquid mixed fertilizers had begun, studies were made on those portions of the six-component system of interest in fertilizer production (12, 20). To present the resulting data in two dimensions, it was necessary to reduce the components to three. This was done by (1) using a constant $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ratio, corresponding to the ratio in the commercial solution, (2) using a fixed $\text{NH}_3\text{H}_3\text{PO}_4$ ratio and developing separate graphs for each ratio studied, and (3) plotting the data as a series of constant plant nutrient contours on a triangular diagram, thereby eliminating water content as a variable on each contour.

The data were developed by carrying out a complete factorial experiment on fixed ratios of nutrients, using a polythermal method for determining solubility and checking the method with a specially developed multiconcentration technique. An example of the resulting triangular solubility diagram is shown in Figure 2. The numbers on the contours represent total plant nutrient content for a solution in equilibrium with solid at 0° C. The ratios shown are the more common nutrient ratios in use; however, any nutrient ratio can be located on the diagram and the maximum plant nutrient content (for crystallization at or below 0° C.) determined by interpolation between contours. The broken lines indicate the region of existence of the various crystallizing phases.

The diagram indicates that maximum nutrient concentration is obtained with solutions high in phosphate and minimum concentration with those high in potash.

Data were gathered also at temperatures other than 0° C. This could be expressed by the following equation:

$$y = a + bt$$

where y is per cent plant nutrient in the saturated solution at temperature t, and a and b are constants. The solubility at 0° C. is represented by a and the incremental change in plant nutrient content per degree by b. This equation represented the data satisfactorily as long as the crystallizing phase did not change in the temperature range studied. When this occurred, separate values were derived for each crystallizing compound. General values for b were obtained by averaging data from tests grouped according to crystallizing phase, as follows:

Crystallizing phase	Temperature coefficient, b
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.266
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.123
KCl	0.129
KNO_3	0.369

By use of these coefficients and solubility data from Figure 2, solubilities at temperatures up to 25° C. (the upper limit in the study) can be calculated. Solubilities at temperature below 0° C. can be approximated also except for solutions from which diammonium phosphate crystallizes at 0° C. It was found that a phase change occurred in such solutions and that $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallized below 0° C. A temperature coefficient was not obtained for this compound.

Use of superphosphoric acid

One of the major problems in use of liquid mixed fertilizers is the relatively low concentration of the products. This is not a problem in use of nitrogen liquids because ammonia gives higher concentration than obtainable with any solid and, even without ammonia, the combination of urea and ammonium nitrate gives a concentration almost as high as in the leading solid nitrogen fertilizer.

This difficulty is exemplified by the 1:3:0 ratio, for which an 8-24-0 is the highest grade ordinarily made in liquid form. The solid counterpart is 21-53-0 or 18-46-0, depending on whether it is made from furnace acid or wet-process acid.

One method for increasing concentration is to use superphosphoric acid (28), a product developed by the Tennessee Valley Authority (TVA: a US Government agency specializing in fertilizer development). Superphosphoric acid contains about half of its phosphate content in the form of polyphosphates, compounds in which the molecules contain two or more phosphorus atoms in a chain configuration. The remainder of the phosphate is in the ortho form, with only one phosphorus atom per molecule. In contrast, standard phosphoric acid is all orthophosphate. The superphosphoric acid contains 76% P_2O_5 as compared with about 54% for standard orthophosphoric acid. The 76% P_2O_5 content is used because it is the eutectic composition between orthophosphoric (H_3PO_4) and pyrophosphoric ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) acids. The melting point at the eutectic point is low enough to make the acid flowable at atmospheric temperature, whereas change in concentration in either direction increases the freezing point temperature rapidly.

The particular advantage provided by superphosphoric acid in liquid mixed fertilizer production is that ammonium polyphosphates have been found to be much more soluble than ammonium orthophosphate (22). A 10-34-0 solution made from superphosphoric acid is satisfactory for use at temperatures down to -18° C. (0° F.), whereas 8-24-0 made from orthophosphoric acid crystallizes at about -8° C. (18° F.).

In ammoniating superphosphoric acid, it is important to avoid hydrolysis of the polyphosphate to orthophosphate. Hydrolysis is very fast at low pH but very slow at the pH normally found in liquid mixed fertilizer. Therefore, it is necessary to

de la production annuelle de l'usine. Des essais ont montré que ces dépôts ne conviennent pas pour y stocker les besoins massifs pour une année. Car pour une telle méthode de stockage, de grandes quantités d'engrais liquide doivent, dans un délai très court, arriver au champ lors de leur utilisation.

Alors les camions-citernes doivent fournir en ammoniacque les machines épanduses. Un tel système de ravitaillement nécessite la création d'un immense parc de camions-citernes. Ainsi, en 1957, dans la région d'Irkutsk, à la suite de l'absence de réservoirs pour l'ammoniacque dans les exploitations, on dut le fournir directement au champ durant la saison d'épandage. Une telle situation exigea pour 3 machines épanduses en moyenne 2 camions-citernes.

— La maison T. GARST, à Queen-Rapids, Iowa, USA, dut, en 1957, utiliser 3 camions-citernes pour 5 machines-épanduses.

— Avec nos prix actuels d'équipement le coût de la quantité indiquée de camions-citernes serait de 7-8 fois plus grand que le prix de revient des machines ravitaillées par eux. Pour une utilisation massive des engrais liquides ce facteur de dépenses représente une somme énorme. Ainsi pour une capacité annuelle d'une usine de 200 mille tonnes d'ammoniacque aqueux (une telle usine se monte pour ravitailler en azote l'agriculture de la région de Moscou) même si on utilisait les engrais non seulement au printemps, mais en été, et en automne, il faudrait environ 750 camions-citernes revenant à 2,89 millions de roubles, alors que toutes les machines pour épandage reviendraient seulement à 0,25 millions de roubles. Pour comprimer d'une façon radicale cette dépense d'acquisition de camions-citernes, assurer un ravitaillement mieux planifié en fertilisants et diminuer les frais de transport, la plus grande quantité possible devra être stockée dans les exploitations.

C'est justement à partir des dépôts de la voie ferrée qu'au cours de l'année entière devra se faire sans interruption, le

transport de la production de l'usine. Avec ce système, l'utilisation de 200 mille tonnes d'ammoniacque liquide ne nécessite que 100 camions-citernes revenant à 0,24 millions de roubles. Il faut avec cela avoir à l'esprit que cette mesure n'exige pas de dépense supplémentaire vu que où que se fasse le stockage, le volume total des citernes restera le même.

3. Les réservoirs des exploitations devront contenir un volume d'environ 35-38% de la production annuelle de l'usine. Un tel volume est calculé pour une utilisation de l'ammoniacque, débutant très tôt au printemps et allant jusqu'à tard dans l'automne. A cette période tout l'ammoniacque arrivé durant l'hiver sera consommé ainsi que celui arrivant durant la période d'épandage.

— Le réservoir de l'exploitation sera du type simple semi-fixe. Aucun système de pompage n'est nécessaire, l'engrais liquide venant des dépôts de chemin de fer.

4. L'épandage d'engrais dans le sol se fait au moyen des appareils tractés du type décrit ci-dessus. Ils ont, actionné par le tracteur, un système de pompage qui peut approvisionner le réservoir et faire la pression indispensable pour l'épandage de l'engrais dans le sol.

La présence de telles pompes rend inutile les coûteux camions-citernes ravitailleurs. A leur place, l'exploitation possède des tonnes simples, contenant 3-3,5 m³, montées sur chassis à 1 ou 2 essieux, qui sont remplies au moyen du système de pompage du tracteur. La tonne est amenée au champ par le tracteur et joue ici, le rôle de base d'alimentation pour un à deux épandeurs.

— Le schéma ci-dessus du transport de l'ammoniacque depuis l'usine au champ élaboré en se basant sur des essais pratiques, présente la méthode la plus adéquate pour l'utilisation de l'ammoniacque aqueux, telle qu'elle ressort du tableau 11.

Tableau 11: Dépenses d'investissements (en milliers de roubles) pour l'utilisation de 200 mille tonnes d'eau ammoniacale par an.

Variante	Construction d'entrepôts	Aquisition camion-citerne	Equipement pour Epandage	Equipement pour Container tracté	Total dépenses	en %
1. Dépôts seulement pour stations chemin de fer épandage d'engrais sur 2 mois	10 808	4 675	623	—	16 106	398
2. id. mais épandage sur 6 mois	6 496	1 875	250	—	8 621	213
3. Dépôts voie ferrée 25% et dépôts exploitation 75% et épandage sur 6 mois	2 929	240	250	625	4 044	100

Comme on voit, c'est la 3e méthode qui exige le moins de dépenses d'équipement avec environ 4 Millions de roubles. Confrontons avec la méthode analogue de fertilisation avec Ammonitrate. Ce dernier, comme on a vu plus haut, donne par épandage d'automne sur blé de printemps ou avant semis du blé d'hiver un effet beaucoup plus faible que l'ammoniacque. C'est

pour cela que la période de son utilisation effective peut se prolonger environ deux mois seulement. Dans de telles conditions la confrontation des dépenses d'investissements pour les deux engrais, ammoniacque liquide et ammonitrate, donne les résultats suivants (tabl. 12).

Tableau 12: Compte dépenses d'équipement pour utilisation d'eau ammoniacale et ammonitrate (en milliers de roubles).

Genre de dépense	Amm. aq. 200 mille t	Ammonitrate 112,5 mille t
— Construction et équipement des dépôts chemin de fer pour engrais (y compris raccordement fer et route)	1 624	1 013
— Transport auto	240	95
— Dépôts engrais dans kolkhozes et sovkhoses	1 305	1 215
— Appareil universel pour épandage de l'ammoniacque	250	—
— Citernes tractées	625	—
— Epandeur d'engrais solide pour nitrate d'ammoniacque et phospho-potassiques	203	237
— Cultivateur — épandeur pour fertiliser les cultures sarclées en ammonitrate	—	390
	4 247	2 950

Ainsi, l'utilisation de l'ammoniacque nécessite dans le secteur exploitation un investissement supérieur à celui de l'ammonitrate, exactement de 1,3 million de roubles.

— Mais la production de 200 mille tonnes d'ammoniacque liquide à la place de la quantité correspondante d'ammonitrate produit dans le secteur de production une économie d'investis-

sement de 3,4 à 5 millions de roubles (en fonction des différentes conditions de construction et de production). Par conséquent l'économie totale des dépenses d'investissement se monte, pour une production et une utilisation de 200 mille t d'ammoniacque aqueux, à une somme allant de 2,1 à 3,7 millions de roubles.