

de Peter C. CROLINS dans Farm chemicals no 4 — 1959, au sujet des engrais liquides du point de vue investissements, dont la question n'est pas éclaircie. D'un autre côté, des articles de vulgarisation scientifique, par exemple, Agricultural Ammonia news préconisent la fertilisation avec engrais azotés liquides non seulement au printemps, mais en automne, démontrant l'utilité de ce procédé pour des conditions climatiques déterminées.

En ce qui concerne nos travaux, ils furent, dès le début, dirigés en vue de rechercher et d'établir la possibilité d'un épandage d'automne. Ils ont même, pour les régions à climat continental rude, un avantage agro-biologique évident, présentant un grand intérêt scientifique théorique. En Sibérie orientale (Région d'Irkutsk), où l'été est chaud mais court, le blé de printemps n'arrivait pas à mûrir avant les gelées précoces d'août. On estima que l'utilisation des engrais azotés allongeaient encore davantage la période de maturation et serait donc inutile. Mais on vit que le sol froid de printemps au moment du semis de céréales de printemps (blé) est encore peu peuplé par la microflore et pauvre en N biologique, ce qui ne peut assurer la nutrition indispensable des plantules.

Le semis d'engrais azotés en automne permet d'avancer le semis au printemps, et le blé, pourvu en azote, évitant la phase de végétation non fertilisée, mûrit plus tôt. Il est naturel que dans les conditions indiquées la nitrification de l'ammoniaque ne se fait pas en automne et reste dans le sol à l'état conservé, permettant de faire des semis dans les meilleurs délais agro-techniques sans perte de temps précieux pour épandre les engrais, et l'épandage d'ammoniaque est plus efficace en automne qu'au printemps. Ainsi dans l'essai de la Station d'Irkutsk (1960) pour un rendement de blé de printemps sans azote de 14 qx, l'épandage d'ammoniaque en automne (au labour) donna 22 qx, et celui de printemps (au cultivateur) seulement 18 qx/ha. Ainsi le semis d'automne fut deux fois plus efficace. Nous nous occupons alors de la question de l'utilisation de l'ammoniaque dans les régions à climat moins continental — les parties européennes, où l'emploi de l'azote liquide a une grande diffusion. Cela demanda une étude approfondie des propriétés de l'ammoniaque, le caractère des liens physico-chimiques avec le sol, etc. . . .

— Voyons quelques-unes de nos recherches de laboratoire. Dans des tubes de verre  $\phi = 3,5$  cm, on mit de la terre sablonneuse (ph = 5,0; acidité hydr. = 1,58 m/e pour 100 g de

sol). On humidifia à 100 %, on stérilisa et dans la couche supérieure d'une série de tubes on mit 30 mg d'N sous forme d'ammoniaque liquide, dans l'autre série sous forme de sulfate d'ammoniaque. Ensuite on ajouta dans chaque tube peu à peu 200 ml d'eau. On recueillit et on analysa le liquide passé à travers la terre. Les résultats figurent au tableau 5.

Tableau 5: Teneur des tubes en azote ammoniacal pour 100 g de terre.

	Amm. aq.	Sulfate d'amm.
Couche supérieure 0—7 cm	10,15	4,67
Couche médiane 7—14 cm	13,25	8,81
Couche inférieure 14—21 cm	4,52	7,64
Liquide passé par sol	0,30	7,30
Total	28,22	28,42

On voit que le sol même sablonneux retient activement l'ammoniaque, et avec cela il faut remarquer le fort degré en ion  $\text{NH}_4^+$  du sulfate d'ammoniaque.

— Dans un autre essai, avec même terre, avec en plus du chlorure de K dans la solution (rapport sol / solution = 1/5) la détermination de l'azote ammoniacal donna les résultats figurant au tableau 6.

Tableau 6: N ammoniacal entraîné par l'eau et une solution de chlorure de K (% de l'N donné).

Engrais	aqueux	Extrait		
		0,001 KCL	0,01 KCL	0,05 KCL
Ammoniaque aqueux	13	32	51	64
Sulfate d'ammoniaque	47	50	70	70
Chlorure d'ammoniaque	50	50	64	70

— Comme on peut s'en rendre compte, même pour un lessivage du sol plus fort qu'il ne peut avoir lieu dans les conditions de la nature, l'eau extraya du sol sablonneux seulement 13 % de l'azote ammoniacal, soit 3,5 fois moins que dans le cas de sulfate ou de chlorure d'ammonium. Même pour un déplacement actif du sol par le chlorure de K, l'eau ammoniacale se maintint plus solidement dans le sol.

— Il est vrai que par le chaulage du sol sa capacité de rétention de l'ammoniaque diminue quelque peu (tabl. 7).

— Les essais végétatifs avec orge, menés sur sol chaulé étudié dans l'essai précédent, ont montré que malgré un abondant

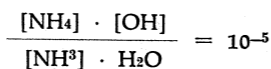
Tableau 7: Extraction de l'N ammoniacal par l'eau du sol lors du chaulage en % de l'N donné.

sur 100 g de sol dose d'N ammoniacal mg	Fertilisant	Sol non chaulé	Sol chaulé	
			à 0,5 d'acidité hydrique	à 1,0 d'acidité hydrique
125	ammon. aq.	22	29	42
	Sulfate d'amm.	43	49	56
250	amm. aq.	24,5	33	37
	Sulf. d'amm.	53,4	55	50

lessivage du sol, l'eau ammoniacale y épandu avait pratiquement la même influence que si on l'avait semé après le lessivage. Tout milite en faveur d'une ammoniaque capable d'entrer en liaison plus étroite avec le sol que les sels ammoniacaux.

— Il est évident que cette différence est liée au fait que l'ammoniaque en solution aqueuse se présente sous la forme double de  $\text{NH}_3$  libre et  $\text{NH}_4^+$  ion avec forte prédominance du

premier selon l'équation:



Il est vraisemblable qu'une grande importance devra être attribuée à l'alcalinité active de l'ammoniaque, qui augmente la dispersion et par là la capacité de solution du sol. Les recherches indiquées expliquent bien les résultats positifs de

Tableau 8: Rendement par fertilisation de fond et augmentation du rendement pour fertilisation azotée en automne et au printemps sur podzol argileux (en q/ha).

Culture et année de l'essai	Rendement pour fertilisation PK	Augmentation de la récolte pour fertilisation N						Dose d'azote kg/ha
		en automne			au printemps			
		amm. aq.	Sulfate d'amm.	Nitrate d'amm.	amm. aq.	Sulfate d'amm.	Nitrate d'amm.	
Blé de printemps 1960	21,6	5,2	2,9	1,7	2,2	3,4	2,2	40
Mais 1960	238	103	87	73	93	90	105	80
P. de terre 1961	138	65	72	55	76	85	79	90

since fluidity can be obtained by heating the acid. Acid containing up to 79 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  has been handled in this way in the TVA experimental program. According to work reported by HUHTI and GARTAGANIS (11), the phosphate in acid containing 79 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  is present in the following forms and proportions: 19 % as orthophosphoric acid, 44 % as pyrophosphoric, 21 % as triphosphoric, 10 % as tetraphosphoric, and 6 % as longer chain acids. Thus, polyphosphates constitute 81 % of the phosphate as compared with about 50 % in shipping-grade superphosphoric acid.

Ammoniation of acids in the 78 to 79 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  range has given base solutions containing 70 % or more of the phosphate in the poly form. As expected, these solutions withstand cold storage satisfactorily at a higher concentration level than that feasible with solutions made from 76 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  acid. An 11=37=0 grade is now being made in the TVA experimental plant in place of the 10=34=0 solution made previously. Tests are under way to determine the effect of the higher polyphosphate content on solubility when other materials are combined with the base solution.

**Hydrolysis:** Hydrolysis during storage can be a problem in using polyphosphate solutions. The rate is slow but, over several months in hot weather, can result in appreciable loss of polyphosphate. Tests with solutions made from 76 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  acid have shown that the rate is not high enough to cause concern. However, the 78 to 79 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  acids contain longer chain polyphosphates which are known to hydrolyze faster than the short chain type. Tests have shown that the neutralized solution made from the higher strength acid does hydrolyze at a considerably faster rate in warm weather. However, at 0 ° C., neither solution hydrolyzes appreciably over several months. Thus, any difficulty with high-polyphosphate solutions can be minimized by taking care to use only fresh solution for cold weather storage. The high polyphosphate content protects against crystallization at low temperature. During summer storage some polyphosphate will be lost but the high atmospheric temperature helps prevent any crystallization.

**Use of potassium hydroxide:** Substitution of potassium hydroxide for potassium chloride is another way to increase concentration in liquid mixed fertilizers. A recognized drawback to use of potassium hydroxide is its relatively high cost. However, there may be special situations, especially for crops that need low-chlorine fertilizers, where supplying part or all of the potash as potassium hydroxide would be justified economically. Moreover, potassium carbonate, which is chemically equivalent to potassium hydroxide, is being produced by a new process that may result in the material becoming available at prices acceptable in the liquid fertilizer industry. A further advantage of the two materials is that neutral solutions of low N:P ratio can be made. The potassium hydroxide neutralizes the acid, whereas in low-nitrogen liquids made with potassium chloride there is not enough ammonia to neutralize the acid and the solutions therefore are highly acidic.

Since use of superphosphoric acid is known to be an effective way of increasing concentration, a study was made to determine the combined effect from use of potassium hydroxide and superphosphoric acid (16). Non-acidic solutions containing only phosphate and potash were made that were highly concentrated. The highest solubility was obtained at a 0:3:4 nutrient ratio; the composition of this solution was 0=27=36 and the pH 11.4. For an 0:1:1 ratio, a lower con-

centration was necessary to avoid crystallization at 0 ° C. or above; this solution was an 0=25=25 with a pH of 7.1.

Solutions containing varying proportions of nitrogen were made also to determine the increase in concentration as compared with use of potassium chloride. For all nutrient ratios tested, there were significant increases. The following tabulation gives a comparison of solutions made from the two potash sources (grades stable at 0 ° C.).

Potassium hydroxide	Potassium chloride
11=11=11	9=9=9
7=14=14	5=10=10
6=12=18	3=6=9
8=24=8	7=21=7
6=18=18	3=9=9

In other tests, it was determined that potassium carbonate could be used in the same way as potassium hydroxide and gave the same results in regard to allowable product concentrations. Some difficulty was encountered with foaming as the carbon dioxide was evolved. However, this problem was handled satisfactorily by use of a mechanical foam breaker.

#### Use of wet-process acid

A considerable amount of study has been devoted to the problem of treating the impurities in wet-process acid so that the economy in use of the acid can be realized in liquid mixed fertilizer production. As noted earlier, some producers have used the acid directly without any particular treatment of the impurities. However, this works best when the product is moved fairly quickly to the field after it is made. On extended storage, the precipitated impurities settle and may cause difficulty in handling. Moreover, many producers prefer to make a clear solution and avoid any chance of trouble.

Wet-process acid contains several types of impurities in solution, mainly compounds of calcium, iron, aluminum and fluorine. The iron and aluminum give the most trouble in liquid mixed fertilizer production since, upon ammoniation, they precipitate as a voluminous mass of metal ammonium phosphate. Similar products are formed when solid ammonium phosphates are made from wet-process acid. MILLER et al. (15) have studied the effect of ammoniation conditions on the properties of the precipitate. They found that, although the precipitate is water insoluble, it is almost completely citrate soluble unless a low pH (below about 2.0) is maintained for an extended time during ammoniation.

**Sequestration of impurities:** Cations such as iron and aluminum can be sequestered, or chelated, with certain materials, to the extent that precipitation does not occur when the acid in which they are dissolved is neutralized. Chelating agents such as ethylenediamine tetracetic acid are effective but are relatively expensive. The most promising combination of sequestering effectiveness and low cost is provided by superphosphoric acid; the polyphosphates in the acid act as effective sequestering agents. While the mechanism of metal complex formation with polyphosphates is not well understood, it is probable that a chelating action is involved (5). The following reaction has been postulated.

The use of superphosphoric acid as a sequesterant for wet-process acid has been studied by WILBANKS et al. (31). The amount of sequesterant needed to give a clear product after ammoniation depended on the nutrient ratio in the product and on the content of impurities in the acid. Satisfactory 8=24=0 and 10=20=0 solutions were made with about 20 % of

