



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **168468**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 05 D 5/00, C 05 D 1/00, C 05 G 3/00,
C 05 G 5/00, B 01J 2/28

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	872241	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	27.05.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	27.05.87	(30) Prioritet	28.05.86, DE, 3618058
(41) Alm. tilgj.	30.11.87		
(44) Utlegningsdag	18.11.91		
(62)			

(71/73) Søker/Innehaver Kali und Salz AG, Postfach 10 20 29, DW-3500 Kassel, DE
(72) Oppfinner(e) Karl-Richard Löblich, Barsinghausen, DE
Günter Bruns, Wennigsen, DE
Gerd Peuschel, Burgdorf, DE
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse Fremgangsmåte ved granulering av vannoppløselig gjødsel med høyt kiserittinnhold.**

(56) **Anførte publikasjoner Ingen**

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte ved granulering av vannoppløselige gjødningsmidler på kiserittbasis eller med en kiserittandel fra 1/4 av den samlede masse. Som granuleringshjelmiddel tilsettes til blandingen, hvis primærdeler utviser et kornspektrum som tillater en størst mulig pakningstetthet, før eller sammen med granuleringsvæsken, oppløselige og/eller kolloid løselige substanser fra klassen av saccarider og/eller deres enkle hydrofile derivater.

I de siste årene har plantenæringsstoffet magnesium fått tiltagende betydning i land- og skogbruk, da mange jordbunner av forskjellige grunner er sterkt utarmet på dette.

5 Det naturlig forekommende magnesiumsulfat-mineralet kiseritt har vist seg å være egnet for å oppheve akutte mangeltilstander hos slike jordbunner. Sammenlignet med behovstiden, også for planter med kort vegetasjonstid, går kiseritt i oppløsning, selv om oppløselighetshastigheten som måles i laboratoriet, er mindre enn andre vannoppløselige gjødselsalters. Da den muliggjør oppnåelsen av høyere ionekonsentrasjoner i jordoppløsningen enn andre forbindelsesformer av magnesium, lettes magnesiumopptaket hos planter spesielt også under stressbetingelser.

15 Den moderne bearbeidelse av naturlige saltsteiner frembringer et krystallinsk kiserittprodukt med en kornstørrelse på mellom 0,1 og 1 mm, hvilket er tilnærmet støvfritt og derfor miljøvennlig ved fordeling på markene og i skogen. For de fleste av de fordelingsanordninger som anvendes idag, medfører dog denne kornstørrelse en ulempe. Det kreves derfor at kiseritt-kornstørrelsen gjennom granuleringsfremgangsmåten heves til den kornstørrelse som handelsvanlige gjødningsmidler har, og som passer til strøkarakteristikken for fordelingsanordningene.

25 Granulering av ren kiseritt og av lett vannoppløselige gjødningsmidler, som har en kiserittandel på mer enn en fjerdedel av sin masse, har uventet vist seg å være meget vanskelig, selv om kiseritt i kombinasjon med gjødningsmidler som er uoppløselige i rent vann, som f.eks. slagg- og/eller stempel, er blitt kjent som et fortreffelig bindemiddel (se patentsøknad P 35 41 184.8).

35 Dette henger sammen med de fysikalsk-kjemiske egenskaper hos kiserittet og substansene med hvilke kiserittet kombineres. De observerbare fenomener kan dog kun delvis tydes.

168468

2

Ved granuleringsforsøkene må man i det vesentlige basere seg på empirien.

5 Riktignok er det allerede blitt kjent noen granuleringsfremgangsmåter som løsningsforslag for den stilte oppgave, dog tilfredsstillende de enten ikke stabiliteten i de slik fremstilte granuler eller det senkede magnesiuminnhold ved tilsetning av hjelpestoffer eller kostnadene for granuleringsfremgangsmåten.

10

Etter forslaget fra DE-PS 11 83 058 fjernes krystallvannet i det vesentlige termisk fra kiserittet før granuleringen. Derved blir materialet reaktivere og kan hydratisere raskere. Ved hydratdannelsen skal primærdelene i granulene 15 forbindes med hverandre. Rent bortsett fra at kalsineringen forårsaker høye energikostnader, binder den fuktede granulermasse seg altfor hurtig, hvorved utbyttet med riktig kornstørrelse blir lavt. DE-PS 21 06 212 foreslår å føre fuktede kalsiumsulfat-magnesiumsulfat-hydrater inn i en 20 dreietrommel, rulle og samtidig oppvarme dette til 250-350 °C, hvorved granulene bør festes ved sintring. Også for dette er det nødvendig med et ekstremt høyt energiforbruk. Energetisk gunstigere er forslaget fra DE-PS 23 16 701, å 25 tilsette fersk kunstig langbeinitt til kaliumsalt-kiserittblandinger. Denne fremgangsmåten har vist seg å være teknisk fordelaktig ved granulering av bestemte kaliumsulfatkiserittblandinger, men kan ikke overføres på alle blandingsforhold av kvalitetsgrunner. Dessuten er ikke over alt langbeinitt tilgjengelig til en gunstig pris.

30

Fremgangsmåten fra DE-PS 27 48 152 anvender ammoniumsulfat som granuleringshjelpemiddel for kiseritt. Den fuktede granuleringsmasse rulles og tørkes på overflaten. Størknin- 35 gen skjer ved hydratisering i løpet av den ekstremt lange modningstid, men gir da også slitefaste granuler. Modningsprosessen viste seg i praksis å være vanskelig å regulere. Tydelig bedre resultater oppnås ved granulering av kiseritt i henhold til forslaget fra DE-PS 31 48 404. Særlig har

natriumsulfat vist seg å være fordelaktig som granulerings-
hjelpemiddel. Den store mengde som det etter driftserfarin-
gene har vist seg må settes inn for virkelig å oppnå
slitefaste granuler, er dog ufordelaktig. For å oppnå
5 hydratdannelse må det også forbli store vannmengder i pro-
duktet, hvilket senker næringstoffinnholdet.

En viktig forutsetning for granulering av kiseritten er et
10 bredt kornspektrum med en høy andel av finmateriale under
0,09 mm. Herigjennom oppnås ved oppbygging av de enkelte
granuler ved rulling en høy pakningsdensitet, hvilken i
vesentlig grad bidrar til mekanisk fasthet.

Fukter man en slik granuleringsmasse med ideal primærkorn-
15 fordeling med vann, så erholder man ved rulling granuler med
tilstrekkelig ferskstyrke, hvilke gjennom modning eller
tørking kan styrkes ytterligere til slitefaste utforminger.
Overraskende er et slikt produkt ikke stabilt lenger enn tre
uker under lagerhusbetingelser. Sprengstyrken i kiseritt-
20 granulene som ved denne fremgangsmåten er tørket til en
restfuktighet på 2%, gjennomløper etter 5 lagringsdager med
20 N/korn et maksimum og synker etter 3 til 4 uker til 7
N/korn, hvorved slitasjen i forsøket stiger fra 4 til 38 %.

25 På lignende måte, dog ikke fullt så ekstremt, opptrer
kiserittblandinger med tiltagende tilsetninger av kalium-
sulfat. Eksempelvis oppnår en blanding av ca. 23 vektdeler
kaliumsulfat og 77 vektdeler teknisk kiseritt med optimalt
kornspekter etter granulering og tørking etter 5 dager en
30 sprengstyrke på 28 N/korn, som etter 4 uker synker til 19 N/
korn, hvorved slitasjen stiger til 15 %. På blandingene som
inneholder kaliumsulfat ble det observert en annen ulempe.
Da den i begynnelsen optimalt fuktede granulerblanding har
en tendens til oppvarming og for tidlig uttørking, er stør-
35 relsesfordelingen på granulene som dannes ved rulling
meget ufordelaktig. Raturkretsen belastes sterkt både
grunnet en høy andel av for stor kornstørrelse og også med
grusaktig andel med for liten kornstørrelse. Årsaken til

168468

4

dette synes å være den raske hydratisering av de minste kiserittdeler og deres omsetning med kaliumsulfater til dobbeltsalter.

- 5 Ved granuleringen av blandinger med kaliumklorid og en kiserittandel på over 30 % opptrer i tillegg en forhøyet følsomhet overfor luftfuktighet. Denne kunne forklares med hygroskopisiteten i magnesiumkloridet som oppstår ved dannelsen av sulfatiske dobbeltsalter.

10

Det ble nå overraskende funnet at substanser fra klassen sukker og deres hydrofile derivater forsinker de uønskede prosesser i fuktige kiserittblandinger og undertrykker strukturopløsningen i lenge lagrede granuler. Blandingene tørker ikke for tidlig ved rulling og utviser ved lagring i motsetning til granulene som er fremstilt uten denne tilsetning, ingen forvitring.

15

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er kjennetegnet ved at granuleringsmassen før eller under tilsetning av fuktevæsken tilsettes oppløselig og/eller lett kolloidal oppløselige substanser fra klassen av mono-, di- eller polysakkarider og /eller deres enkle hydrofile derivater i fast form eller som oppløsning, av hvilken disse utgjør hovedandelen av faststoffinnholdet, i en dosering på mellom 0,1 og 25 5 % tørrmasse basert på tørrvekten i den ferske granuleringsmasse, og at granulene etter oppbygging tørkes til en restfuktighet på 1 til 6% av kiserittmasseinnholdet.

20

25

- 30 Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er videre kjennetegnet ved anvendelsen av sakkarose i fast form eller som sukkerrik melasse i en dosering av 1 til 5 % tørrstoff på den ferske kiserittholdige granuleringsmasse.

35

Et annet trekk er anvendelsen av invertsukkeroppløsning.

Videre er fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kjennetegnet ved at det til den kiserittholdige granuleringsmasse

tilsettes laktose, f.eks. i form av myse, eller av oppkonsentrert restvæske ved utvinning av melkeeggehvite, i en dosering på 0,5 til 4 % tørrstoff basert på det ferske materiale.

5

Fremgangsmåten er videre kjennetegnet ved at mono- og/eller disakkarider anvendes sammen med svellet stivelse i et masseforhold på mellom 1 : 2 til 2 : 1 i en dosering av sakkaridblandingen på 0,3 til 2 %.

10

Videre er fremgangsmåten kjennetegnet ved at det til det sukkeraktige stoff tilsettes et hydrofilt sukkerderivat, som f.eks. karboksymetylcellulose eller en aminosukker.

15

Riktignok er anvendelsen av sukker, f.eks. i form av sukkerrik melasse, kjent i fôrindustrien som et hjelpemiddel for å pellete oppdelte fôrgrunnstoffer av vegetabilsk eller animalsk opprinnelse, men der foreligger dog en oppgavestilling som ikke kan anvendes på gjødningsmidler. Ved fôrmidlene er den klebende og støvbindende virkning av sukkeroppløsningen viktigst, hvortil de fuktighetsregulerende egenskaper kommer underbyggende i tillegg. Da de sukkerholdige avfallsstoffer i seg selv har en næringsverdi, anvendes disse i høy dosering for å binde fôrgrunnstoffene.

25

Med hensyn til teknikkens stand ble det allerede nevnt at det ved granulering av kiserittholdige gjødselblandinger ikke kommer an på sammenklebing av primærdelene ved hjelp av hjelpestoffene. Granuler av ren kiseritt oppnår også uten hjelpestoffer en tilstrekkelig fasthet. Ved lagring opptrer dog en strukturomvandling, som litt etter litt svekker motstanden mot slitasje. Ennå raskere skjer sammenbindingen av primærdelene ved granuleringen av kiserittholdige blandinger med kaliumsulfat, da det ved disse i tillegg til dannelsen av broer av hydratiserte magnesiumsulfater oppstår broer ved dannelse av dobbeltsaltkrystaller. Da prosessene skjer raskt i kiserittblandingene som inneholder kaliumsulfat, er utbyttet med riktig kornstørrelse etter

35

168468

6

rulletrinnet meget dårlig. Det dreier seg altså om ved tilsetninger i begynnelsen å bremse de hydratasjons- og krystalliseringsprosesser som finner sted ved oppbygging av granulene og deretter å føre disse i en retning som frembringer lagerstabile broer mellom primærdelene i granulene.

Det ble også ved granuleringsblandinger bestående av fosfat-slaggmel og kaliumklorid forsøkt å forbedre produktkvaliteten ved tilsetninger til granuleringsmassen av sukkeraktige substanser. Dette lyktes kun med ren stivelse, mens molekulærdisperst oppløselig sukker senket fastheten overfor slitasje. Herav fremgår at den gunstige virkning av sukkeraktige substanser på kiserittrike produkter av vannoppløselige gjødselsalter på ingen måte er selvsagt.

Oppfinnelsen skal gjøres tydeligere gjennom de følgende eksempler:

Eksempel 1

Til en blanding av 23 vektdeler kaliumsulfat og 77 vektdeler kiseritt ble det tilsatt 3 vektdeler melasse med 70 % faststoffinnhold og 9 vektdeler vann. Etter blanding og rulling ble granulene tørket til 2 % restfuktighet. Begynnelsesfastheten var noe mindre enn hos granuler uten melasse, men steg deretter kontinuerlig ved lagring. Etter 4 uker ga testen 6 % slitasje overfor 15 % hos de ubehandlede granuler. Utbyttet med riktig kornstørrelse lå med 56 % tydelig over utbyttet på 35 % for blandingen uten melasse.

Eksempel 2

Tilsetning av 3 vekt % av en invert sukkeroppløsning med et faststoffinnhold på 40 % til kaliumsulfat-kiserittblandingen fra forrige eksempel, frembrakte granuler som ved tørking til 1,5 % restfuktighet hadde 8 % slitasje etter 4 uker. Utbyttet med riktig kornstørrelse lå ved 48 %.

Eksempel 3

225 vektdeler kaliumsulfat, 400 vektdeler av et nytilberedt
kiseritt med en gjennomsnittlig kornstørrelse nær 0,4 mm og
5 365 vektdeler av et ettermalt kiseritt, hvorav minst 80 %
går gjennom en sikt med 0,09 mm maskevidde, tilsettes 6
vektdeler melasse og 2 vektdeler stivelse, som løses kolloi-
dalt ved oppvarming i 40 vektdeler vann, samt ytterligere 80
10 vektdeler vann, og blandes godt. Ved rulling av denne
fuktige blanding dannes granuler med høy fersk fasthet i
meget godt utbytte. Etter tørking av granulene til en 2%
restfuktighet, bestemmes i forsøk straks slitasje på 9 %, som raskt synker til 6 %. Etter 4 ukers lagring bestemmes en sprengstyrke på 37 N/korn og en slitasje på 4%.

15

Eksempel 4

De ferske granuler fra eksempel 3 tørkes til en restfuktighet på 4,5 % og slitasjen undersøkes. Umiddelbart etter
20 tørking finner man 12 %, deretter bedrer slitasjefastheten seg til nesten de samme verdier som i eksempel 3. Etter lagring i 4 uker gir slitasjeforsøket 5 %. Også med den høyere restfuktighet er lagringsevnen god.

25 Eksempel 5

500 vektdeler kaliumsulfat og 500 vektdeler kiseritt med egnet kornstørrelse tilsettes 110 vektdeler vann, blandes med 10 vektdeler av et mysekonsentrat med 50 % faststoff og 1
30 vektdel karboksymetylcellulose, blandes og granuleres. Etter tørking til 2,5 % restfuktighet erholdes granuler som allerede fra begynnelsen er slitefaste. Etter lagring i 4 uker måles en slitasje på 3 %.

35 Til eksemplene 1 til 5 kan det i tillegg nevnes at granuliekvaliteten ikke forandres i det vesentlige når man til de oppførte blandinger tilsetter returmasse i form av malt materiale med for stor og liten kornstørrelse. I et slikt

168468

8

tilfelle relateres tilsetningsstoffene kun til ferskmasseandelen, mens mengden av fuktevæske må utmåles i henhold til granuleringsevnen til den samlede masse med returmassen medtatt.

5

Eksempel 6

10 Ren kiseritt med optimalkornstørrelse blandes med 5 vektdeler laktose på 1000 deler kiseritt og fuktes med bittersaltoppløsning inntil det oppnås granuleringsevne og rulles. Det dannes ferskfaste granuler med godt utbytte. De tørkede granuler med 2 % restfuktighet utviser etter 4 ukers lagring en sprengstyrke på 24 N/korn og 6 % slitasje.

15 Eksempel 7

20 400 vektdeler kiserittreturmasse med en gjennomsnittlig kornstørrelse på ca. 0,2 mm forblandes med 600 vektdeler fersk kiseritt, hvorav omtrent 1/3 skulle gå gjennom en sikt på 0,09 mm. Denne blanding fuktes med en blanding av 70 vektdeler vann og 12 vektdeler av en væske fra melkeegg-hvitefremstillingen som er oppkonsentrert til et 60 % faststoffinnhold, og gjennomarbeides i 3 minutter i en plogskjæreblender.

25

30 Ved rulling dannes ferskfaste granuler som umiddelbart etter tørking til 5 % restfuktighet har en sprengstyrke på 6 N/korn, tørket til 2 % restfuktighet en sprengstyrke på 9 N/korn, og tørket til 1 % restfuktighet en sprengstyrke på 12 N/korn. Slitefastheten er allerede fra starten tilfredsstillende. Etter 4 ukers lagringstid måles det ved 1 til 5% restfuktighet 2 til 4 % slitasje ved en sprengstyrke på mellom 30 og 40 N/korn. Lavere eller høyere restfuktigheter enn 1 til 5 % medfører dårligere granuliekvalitet.

35

I laboratoriet kunne også vises at små tilsetninger av aminosukkerer til normale sukkerer er istand til å redusere i vesentlig grad den mengden av granuleringshjelpemiddel som

må anvendes. Anvendelsen av de nevnte granuleringshjelpemidler er i praksis avhengig av kjøpekostnadene. Melasse eller oppkonsentrerte restevæsker fra melkebearbeidelsen er sammenlignet med rene sukker svært rimelige. Deres anvendelse er derfor foretrukket, også da det har vist seg både i laboratoriet og i driftsforsøk at følgestoffene som foreligger i disse tekniske sukkeropløsninger heller forbedrer granuleringsresultatet ytterligere. Stivelse og de dyre sukkerderivater anvendes når det er viktig å oppnå en reduksjon av samlet mengde av granuleringshjelpemiddel under samtidig opprettholdelse av produktkvaliteten.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gir ved granulering av kiserittrike vannopløselige gjødningsmidler granuler med en glattere overflate enn de kjente eller de av oss testede fremgangsmåter.

Det tekniske fremskritt gjennom fremgangsmåten består også i at ved den foretrukne hjelpemiddeldosering på mellom 0,5 og 2 % og tørking til en foretrukket restfuktighet på 1 til 2,5 %, reduseres næringsmiddelinnholdet i produktet kun til ca. 95,5 til 97 % av innholdet av de grunnstoffer som skal granuleres. Ved fremgangsmåtene som er kjente eller testet på dette området, har man måttet regne med innholdssenkninger på mellom 8 og 12 % relativt.

168468

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for granulering av vannoppløselige
gjødningsmidler, som inneholder kiseritt med en masseandel
5 på mellom 25 og 100 vekt%, og hvis primærdeler utviser et
svært bredt kornspektrum med en andel på minst 20 % under
0,09 mm i diameter,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det til granulerings-
massen før eller sammen med tilsetning av fuktevæsken til-
10 settes oppløselig og/eller lett kolloid oppløselige substan-
ser fra klassen av mono-, di- eller polysakkarider og/eller
deres enkle hydrofile derivater i fastform eller som
oppløsning, av hvilken disse utgjør hovedandelen av fast-
stoffinnholdet, i en dosering på mellom 0,1 og 5 % tørr-
15 masse, relativt til tørrvekten av den ferske granulerings-
blanding, og at granulene etter deres oppbygning tørkes til
en restfuktighet på 1 til 6 % av kiserittmasseinnholdet.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i -
20 s e r t v e d at det anvendes sakkarose i fast form eller
som sukkerrik melasse i en dosering på 1 til 5 % tørrstoff
på den ferske kiserittholdige granuleringsmasse.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i -
25 s e r t v e d at det anvendes fast eller oppløst invert-
sukker.
4. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i -
30 s e r t v e d at det til den kiserittholdige granule-
ringsmasse tilsettes laktose, f.eks. i form av myse eller
som oppkonsentrert restvæske fra melkeeggehviteutvinnelsen i
en dosering på 0,5 til 4 % tørrstoff på fersk materiale.
5. Fremgangsmåte i henhold til ett av kravene 1 til 4,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes mono-
og/eller disakkarider sammen med svellet stivelse i et
masseforhold på fra 1 : 2 til 2 : 1 i en dosering av
sakkaridblandingen på 0,3 til 2 %.

6. Fremgangsmåte i henhold til ett av kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det til det sukkerak-
t i g e s t o f f t i l s e t t e s e t h y d r o f i l t s u k k e r d e r i v a t, s o m f. e k s.
5 k a r b o k s y m e t y l c e l l u l o s e e l l e r e n a m i n o s u k k e r.