



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148682 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5185/79

(51) Int.Cl.⁴: C 05 G 1/00

(22) Indleveringsdag: 05 dec 1979

(41) Alm. tilgængelig: 07 jun 1980

(44) Fremlagt: 02 sep 1985

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: 06 dec 1978 DE 2852643

(71) Ansøger: *CHEMISCHE WERKE HUELS AKTIENGESELLSCHAFT; Herne, DE.

(72) Opfinder: Heinrich *Hahn; DE, Hans-Friedrich *Kurandt; DE.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af mod dekomponering ved ulmen også ved forhøjede temperaturer bestandige ammoniumnitrat-, chlorid- og dicalciumphosphatholdige NPK-gødningsmidler

(57) Sammendrag:

5185-79

En fremgangsmåde til fremstilling af mod dekomponering ved ulmen også ved forhøjede temperaturer bestandige ammoniumnitrat-, chlorid- og dicalciumphosphatholdige NPK-gødningsmidler, til hvilke der til forhindring af den ved stuetemperatur optrædende dekomponering ved ulmen er sat ammoniumsulfat i mængder på 3-25 vægtprocent, og det ønskede næringsstofindhold er bevaret ved, at andelen af mono- eller diammoniumphosphat- P_2O_5 er forhøjet til 30-70% af det totale P_2O_5 , er ejendommelig ved, at det granulerede, tørrede og klasseinddelte produkt efterbehandles med ammoniak.

Denne efterbehandling ændrer produktets bestandighed mod dekomponering ved ulmen fra i almindelighed kun at gælde ved stuetemperatur til også at gælde ved forhøjede temperaturer.

DK 148682 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangs-
 måde til fremstilling af mod dekomponering ved ulmen også
 ved forhøjede temperaturer bestandige ammoniumnitrat-,
 chlorid- og calciumphosphatholdige NPK-gødningsmidler,
 5 til hvilke der til forhindring af den ved stuetemperatur
 optrædende dekomponering ved ulmen er sat ammoniumsul-
 fat i mængder på 3-25 vægtprocent, og det ønskede nærings-
 stofindhold er bevaret ved, at andelen af mono- eller di-
 ammoniumphosphat- P_2O_5 er forhøjet til 30-70% af det tota-
 10 le P_2O_5 .

Ammoniumnitrat holdige gødningsmidler indeholdende
 flere næringsstoffer kræver ved fremstilling, lagring
 og håndtering særlige sikkerhedsforanstaltninger. De er
 i modsætning til rent ammoniumnitrat - som følge af deres
 15 indhold af indifferente stoffer - ganske vist ikke til-
 bøjelige til eksplosion, men i bestemte sammensætninger
 er de ved indvirkning af ydre varmekilder tilbøjelige til
 eksoterme dekomponeringer. Det er således tilstrækkeligt
 med indvirkningen af en varmekilde på over $200^{\circ}C$ for at
 20 bringe et sådant gødningsmiddel til antændelse. En sådan
 antændelse fortsætter da i form af en ulmen også uden
 ydre tilførsel af oxygen, da gødningsmidlet selv indehol-
 der det til forbrændingen nødvendige oxygen i form af ni-
 trat.

25 Fra ulmende brande, der er indtruffet i gødningsmid-
 dellagerhaller og skibe, er det kendt, at gødningsmidler
 indeholdende flere næringsstoffer praktisk taget kun er
 tilbøjelige til dekomponering ved ulmen, når de foruden
 ammoniumnitrat også indeholder chlorider. Dette er i reg-
 30 len tilfældet ved de fleste NPK-gødningsmidler, der som
 kendt indeholder kaliumchlorid som kaliråstof.

Navnlig sådanne gødningsmidler er udsat for dekompo-
 nering ved ulmen, der indeholder de følgende bestanddele:

35 Ammoniumnitrat
 (Kalium-)chlorid og
 Dicalciumphosphat.

Endvidere skal indholdet af indifferente stoffer ik-
 ke være for højt.

Disse gødningsmidler kan yderligere indeholde ammoniumphosphat, calciumsulfat, calciumnitrat, sporelementer og særlige tilsætninger samt eventuelt omsætningsprodukter af hovedkomponenterne, f.eks. kaliumnitrat eller ammoniumchlorid. Hos gødningsmidler med udelukkende vandopløseligt P_2O_5 , f.eks. også sådanne fremstillet ud fra superphosphater eller dobbeltsuperphosphater med $Ca(H_2PO_4)_2$ som hovedbestanddel, er der i almindelighed ikke observeret fænomener med dekomponering ved ulmen. Derimod kendes dekomponering ved ulmen hos blandinger, der ikke indeholder P_2O_5 , f.eks. sådanne af ammoniumnitrat, kaliumchlorid og ammoniumsulfat.

Dekomponering ved ulmen (engelsk "cigar burning") ses relativt ofte hos gødningsmidler af typen 15/15/15 og 13/13/21. Hos gødningsmidler af typen 10/10/15 og de endnu mere ballastrige (og tilsvarende næringsstoffattigere) gødningsmidler er sådanne fænomener ikke kendt.

Til forhindring af dekomponering ved ulmen er der foreslået talrige tilsætninger, f.eks. jordalkalimetalsulfater eller -carbonater eller alkalimetallborater eller (poly)-phosphater.

I tysk fremlæggeskrift 2.117.355 forhindres dekomponering ved ulmen ved, at der til gødningsmidlet under produktionen sættes 3-25% ammoniumsulfat, samtidigt med at bestanddelen af vandopløselig phosphorsyre, til opretholdelse af det forud fastlagte næringsstofforhold, forhøjes til 30-70% af det totale fosfat.

Denne forholdsregel er tilstrækkelig til at hindre dekomponering ved ulmen hos gødningsmiddel ved rumtemperaturer på 20-30°C, selv når det på et eller andet sted bringes til antændelsestemperaturen på ca. 200°C.

I den senere tid er man blevet bekendt med tilfælde af ulmende gødningsmiddelbrände, ved hvilke for eksempel en lade er kommet i brand, og det deri lagrede fuldgødningsmiddel som følge af varmepåvirkningen fra branden derefter er blevet antændt. I sådanne tilfælde bliver gødningsmidlet ved varmeindvirkningen først bragt til en højere temperatur og kommer derefter til slut, efter antændelsestemperaturens overskriden, til ulmen.

De sædvanlige prøver for ulmen, der kun gennemføres med gødningsmiddel med normaltemperatur (20°C), har under sådanne omstændigheder kun betinget gyldighed. Forsøg gennemført i forbindelse med den foreliggende opfindelse har vist, at ved normaltemperatur ikke-brændbare gødningsmidler ved højere temperaturer, f.eks. efter forvarmning til 60°C , forud for antændelse meget vel kan ulme. Denne effekt var at vente, da varmetoningen ved ulmen i et sådant tilfælde ikke forbruges til opvarmning af gødningsmidlet, men bidrager direkte til at fremme denne dekomponeringsreaktion.

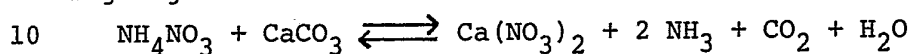
Det har nu vist sig, at man ved ammoniumnitrat-, chlorid- og calciumphosphatholdige NPK-gødningsmidler, til hvilke der som ovenfor nævnt til forhindring af den ved stuetemperatur optrædende dekomponering ved ulmen er sat ammoniumsulfat i mængder på 3-25 vægtprocent, og det ønskede næringsstofindhold er bevaret ved, at andelen af mono- eller diammoniumphosphat- P_2O_5 er forhøjet til 30-70% af det totale P_2O_5 , kan opnå, at de også ved forhøjede temperaturer bliver bestandige mod dekomponering ved ulmen, hvis ifølge opfindelsen det granulerede, tørrede og klasseinddelte og fortrinsvis afkølede produkt efterbehandles med ammoniak, fortrinsvis i luftformig tilstand.

Der kendes allerede en fremgangsmåde, ved hvilken ammoniumnitrat og kalkstensmel efter blanding i en granuleringsnegl under tilsætning af ammoniumnitratopløsning i ammoniak og/eller ved indføring af flydende eller luftformig ammoniak smuldres i en lufttæt granuleringsnegl og derefter i en roteretromle med gennemsuget luft

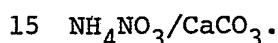
befries for overskud af ammoniak.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen adskiller sig fra nævnte fremgangsmåde ved, at der ikke fremstilles KAS (kalium-ammoniumsalpeter), men NP- eller NPK-gødningsmiddel, og at allerede klasseinddelt vare efterbehandles med ammoniak.

Ved KAS foregår ammoniakbehandlingen for at tilbagetrænge calciumnitrat-dannelsen, der finder sted ifølge ligningen:



Ved NH_3 -tilsætningen bliver ligevægten, der ellers ved masktemperaturer på 135°C let fører til calciumnitratindhold på mere end 1%, forskudt til fordel for



I NPK-gødningsmidlerne foreligger der i almindelighed ikke $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, men calcium er - navnlig ved de højprocentige gødningsmidler - enten ved passende forbehandling fjernet i det mindste vidtgående som $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (udfrysning) eller som CaSO_4 (tilsætning af sulfater eller svovlsyre og påfølgende frafiltrering), eller det foreligger udelukkende som CaHPO_4 eller i lignende form.

Ved efterammoniseringen af det gødningsmiddel, der skal behandles ifølge opfindelsen, er der heller ikke tale om den kendte, ved fremstillingsprocessen for gødningsmidlet, f.eks. i en granuleringstromle forud for tørring af produktet gennemførte ammoniaktilsætning, men altid om en ammoniakbehandling af allerede granuleret, tørret og sigtet materiale, altså et gødningsmiddel, der i denne form normalt er et færdigprodukt, og som således bringes i lagerhallen eller også direkte til forsendelse.

Det tørrede og sigtede gødningsmiddel bliver forud for efterammoniseringen som nævnt hensigtsmæssigt afkølet, så vidt muligt til temperaturer under 30°C , men mindst til under 50°C .

Ammoniakken tilføres som anført fortrinsvis i luftformig tilstand. Dens temperatur skal så vidt muligt ikke overskride temperaturen af gødningsmidlet. Anvendel-

se af flydende ammoniak er ganske vist mulig, men der foreligger herved doserings- og fordelingsproblemer, således at der sædvanligvis foretrækkes anvendelse af luftformig ammoniak.

5 Ammoniseringen foregår sædvanligvis ved let overtryk. I almindelighed undgås imidlertid tryk på mere end 5 bar. Det er naturligvis også muligt ved let undertryk at suge ammoniakstrømmen gennem den anvendte ammoniseringsbeholder.

10 Til efterammoniseringen tilsættes så meget ammoniak, at de prøver, der udtages efter ammonisatoren (10 g opfyldt med dest.vand til 100 ml) udviser pH-værdier mellem 7,0 og 8,5, fortrinsvis mellem 7,5 og 8,0.

Ammoniseringen af det tørre, granulerede produkt
15 gennemføres for eksempel i en udsugningskasse, hvori gødningsmiddel kontinuerligt ind- og udføres. I den med gødningsmiddel fyldte kasse foregår ammoniaktilsætningen lidt over udtagningsstedet. Ammoniaktab opstår ikke ved den ovenfor beskrevne arbejdsmåde, da den indførte ammoniak optages fuldstændigt af det tørre granulerede materiale.
20

Ammoniaktagningen er større end ved de ellers sædvanlige tilfælde, hvor for eksempel en ammoniaktilsætning foregår i en granuleringstromle forud for en tørring, da
25 der ved tørring af et således højammoniseret produkt bortgår en del af det indførte ammoniak og således ikke opnås den omhandlede forhindring af dekomponering ved ulmen. Efter den omhandlede fremgangsmåde med efterammonisering af det færdige produkt efter tørringen indtræder der ikke mere ammoniaktab.
30

Det efterammoniserede produkt bliver varmere under ammoniaktilsætningen og bliver hensigtsmæssigt derefter, forud for konditioneringen med antibagemidler eller forud for en eventuel mellemlagring, endnu en gang afkølet til under 30°C.
35

Naturligvis kan der til ammoniseringen også anvendes andre egnede apparater i stedet for en udsugningskasse, f.eks. granuleringssnegle, granuleringstromler,

svævekølere eller fluidiseringsapparater.

De i nedenstående tabeller samlede resultater fra nogle prøver med 15+15+15-gødningsmiddel viser virkningen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

5

Resultater fra ulmeprøve med 15+15+15 med og uden efterammonisering.

A) Ulmeprøve uden efterammonisering:

Eksempel nr.	Ammonium-sulfat-tilsætning	P ₂ O ₅ , vand-	Temperatur	Brænde-strækning	Brænde-hastighed
		opløseligt, vægtprocent af totalt P ₂ O ₅	af gødningsmiddel før antændelse °C		
1	-	30	20	50	11
2	-	30	60	50	24
3	15,0	60	20	0	0
4	15,0	60	60	50	8

B) Ulmeprøve med efterammonisering:

5	-	30	20	50	7
6	-	30	60	50	12
7	15,0	60	20	0	0
8	15,0	60	60	0	0

30

En efterammonisering af på normal måde fremstillede fuldgødningsmidler fører ganske vist til en formindskelse af dekomponeringshastigheden, men forhindrer ikke selve dekomponeringen. (Prøve nr. 5 og 6 sammenlignet med prøve nr. 1 og 2.)

35

De ifølge tysk fremlæggeskrift 2.111.356 fremstillede produkter er ikke underkastet dekomponering ved ulmen ved stuetemperatur (prøve nr. 3), men ved forvarmning til 60°C (prøve nr. 4) er de ikke længere sikre 5 derimod.

Hvis disse prøver imidlertid forud for ulmeprøven behandles med NH₃, er de både ved stuetemperatur (prøve nr. 7) og også efter forvarmning til 60°C (prøve nr. 8) bestandige over for dekomponering ved ulmen.

10

15

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåden til fremstilling af mod dekomponering ved ulmen også ved forhøjede temperaturer bestandige ammoniumnitrat-, chlorid- og calciumphosphatholdige 20 NPK-gødningsmidler, til hvilke der til forhindring af den ved stuetemperatur optrædende dekomponering ved ulmen er sat ammoniumsulfat i mængder på 3-25 vægtprocent, og det ønskede næringsstofindhold er bevaret ved, at andelen af mono- eller diammoniumphosphat-P₂O₅ er forhøjet til 25 30-70% af det totale P₂O₅, k e n d e t e g n e t ved, at det granulerede, tørrede og klasseinddelte og fortrinsvis afkølede produkt efterbehandles med ammoniak, fortrinsvis i luftformig tilstand.

Fremdragne publikationer:
