



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **208 143 B1**

4(51) **C 05 C 1/00**
C 05 C 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 05 C / 235 656 7	(22)	11.12.81	(45)	12.03.86
				(44)	28.03.84

(71)	VEB Stickstoffwerk Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
(72)	Doll, Hartmut, Dipl.-Chem.; Peuker, Rüdiger; Kluge, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Mühlfriedel, Ingeborg; Schwarzkopf, Karl-Heinz, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Verbesserung der Applikationseigenschaften von Stickstoffflüssigdüngemitteln
------	--

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verbesserung der Applikationseigenschaften von Stickstoffflüssigdüngemitteln, insbesondere Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lösung eine Inhibitorkombination aus Mono- und Diphosphat und Sulfat in Form der Säuren oder in Form von wasserlöslichen anorganischen Salzen zugegeben wird.
2. Verfahren zur Verbesserung der Applikationseigenschaften von Stickstoffflüssigdüngemitteln nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Inhibitorkombination in Konzentrationen von 100–1 000 mg P_2O_5/l , vorzugsweise 400–800 mg P_2O_5/l und von 200–500 mg SO_4/l eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Verbesserung der Applikationseigenschaften von Stickstoffflüssigdüngemitteln nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das P_2O_5 -Verhältnis von Mono- zu Diphosphat 1:1 bis 8:1 vorzugsweise 2:1 beträgt.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Applikationseigenschaften von Stickstoffflüssigdüngemitteln, insbesondere Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen, durch weitgehende Unterdrückung von qualitätsmindernden Trübungserscheinungen und Bodensatzbildungen, die sich störend bei der Applikation bemerkbar machen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wäßrige Stickstoffflüssigdünger bestehend vorzugsweise aus den Hauptkomponenten Ammonnitrat und/oder Harnstoff und/oder Ammoniak und Wasser und werden in der Landwirtschaft über Düsensysteme ausgebracht. Dabei werden als Hauptanforderungen an den Flüssigdünger neben der Garantie der entsprechenden chemischen Zusammensetzung und den einzuhaltenden physikalischen Parametern Forderungen bezüglich der Applikation gestellt, die in einer klaren farblosen Lösung ohne die Versprühung beeinflussende Schwebstoffteilchen bestehen. Aufgrund der enormen Korrosivität werden Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen in chemisch resistenten Apparaturen gelagert und transportiert oder sie werden bei Verwendung von Werkstoffen geringer chemischer Beständigkeit mit Korrosionsinhibitoren beaufschlagt.

Die bekannten Korrosionsinhibitoren

Dicyandiamid	DOS 2.707.639
Chromate und Dichromate	US-P.3.029.139
freies Ammoniak	US-P.2.549.430
Borate	US-P.3.033.670
Arsenverbindungen	US-P.3.096.169
	US-P.3.168.392
Kupferverbindungen	US-P.3.096.169
Carbonate	US-P.3.096.169
Alkalimetallhydroxide	US-P.3.096.169
	US-P.3.168.392
Ammoniumthiocyanat	US-P.3.104.969
Phosphate	US-P.2.855.286
	US-P.3.617.240
	US-P.3.067.024
	US-P.3.746.528
Thiosulfate	US-P.3.930.832
Metall-Amino-Komplexe	US-P.2.957.762
	US-P.3.230.070
Glukonsäure	US-P.3.168.392

bewirken einen mehr oder minder guten Materialschutz bezüglich eines oberflächlichen Materialabtrages.

Augenscheinlich tritt aber bei Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen im Verlauf des TUL-Prozesses in chemisch nicht resistenten Behältern eine deutliche Verschlechterung der Qualität der Lösung durch Trübungserscheinungen und Ausbildung eines voluminösen Bodensatzes auf.

Bedingt werden die Trübungserscheinungen und Bodensatzbildung einmal durch den Eintrag von Verunreinigungen mit den Rohstoffen (Wasserverunreinigungen im üblichen Sinne wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) sowie durch in Lösung gegangene Korrosionsprodukte.

Selbst bei der Verwendung von Korrosionsinhibitoren kann ein in Lösung gehen von Korrosionsprodukten in geringem Maße nicht unterdrückt werden.

Diese Korrosionsprodukte (speziell Eisen) bilden Verunreinigungen in Form von Oxiden und Hydroxiden, oder bei Verwendung von z. B. Phosphaten als Korrosionsinhibitoren in Form von Eisenphosphat.

Die gebräuchlicherweise verwandten Inhibitoren erfüllen also weitgehend die Forderungen an die Minderung der Aggressivität der Flüssigdüngerlösung, sind aber nicht oder nur beschränkt in der Lage die Verschlechterung der Applikationseigenschaften durch Trübungs- und Bodensatzbildung zu verhindern.

Diese Erscheinungen wirken sich aber sehr nachteilig auf die Qualität des Flüssigdüngers aus.

Abgesehen von den unerwünschten Verfärbungen des Mediums rufen die Trüben und Bodensätze Verstopfungen an den Düsen der Ausbringungsaggregate hervor.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die derzeit bestehenden Mängel und Nachteile der Stickstoffflüssigdünger, insbesondere Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen hinsichtlich der Applikationseigenschaften zu beseitigen, das bedeutet, den Qualitätsanforderungen hinsichtlich klarer, von Schwebstoffen freier Lösungen, die in üblichen Behältern transportiert und gelagert werden können, Rechnung zu tragen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bekannten Korrosionsinhibitoren haben den Nachteil, daß sie entweder relativ teuer und z. T. toxisch sind oder aber der Schutzwert nicht den Anforderungen bezüglich des zeitlichen Wirkungsbereiches genügen. Insgesamt werden die zu gewährleistenden Qualitätsanforderungen hinsichtlich der Applikationseigenschaften nicht erfüllt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem es möglich ist, Stickstoffflüssigdüngemittel, insbesondere Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen, durch Zugabe von Zusatzstoffen derart zu verbessern, daß die die Applikation störenden Trübungserscheinungen und Bodensatzbildungen bei Einsatz in Behältern aus chemisch wenig resistenten Materialien weitgehend unterdrückt werden. Dabei sollen die einzusetzenden Zusatzstoffe die Qualität der Lösungen von der Herstellung über Transport, Lagerung und Applikation gewährleisten.

Sie sollen niedrig in den Kosten und effektiv wirksam in niedrigen Konzentrationen sein. Weiterhin sollen sie gut löslich und mit der Düngelösung mischbar sein.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem Stickstoffflüssigdünger, insbesondere der Ammonnitrat-Harnstoff-Lösung eine Inhibitorkombination aus Mono- und Diphosphat sowie Sulfat zugesetzt wurde.

Dabei werden die einzelnen Komponenten entweder als Säure oder in Form ihrer wasserlöslichen anorganischen Salze eingesetzt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Inhibitorkombination im Stickstoffflüssigdünger eine weitgehende Unterdrückung von die Applikation störenden Trübungserscheinungen und Bodensatzbildungen bewirkt und auch die Korrosionsinhibierung verstärkt wird.

Die Komponenten Monophosphat und Diphosphat erfüllen im Verhältnis von 1:1 bis 8:1, vorzugsweise 2:1 im Konzentrationsbereich von 100–1000 mg/l P_2O_5 in Gegenwart von 200–500 mg/l Sulfat weitgehend die an einen effektiv wirkenden Inhibitor gestellten Forderungen.

Die beschriebene Inhibitorkombination ist dabei so wasserlöslich und mischbar mit dem Stickstoffflüssigdünger, daß keine Veränderungen in der vorgeschriebenen Nährstoffkonzentration der Düngelösung auftreten.

Außerdem beeinflusst der entwickelte Zusatz die Aussalzttemperatur des Flüssigdüngers in keiner negativen Art und Weise.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

Die Beispiele 1 und 2 dienen als Vergleichsversuche und charakterisieren den bekannten Stand der Technik.

Die Beispiele 3 bis 5 dienen zum Nachweis des Kombinationseffektes der erfindungsgemäßen Lösung.

Beispiel 6 zeigt die Vorteile der erfindungsgemäßen Inhibitorkombination.

Beispiel 1

In Stickstoffflüssigdünger der Zusammensetzung 30% Harnstoff, 40% Ammonnitrat, 30% Wasser, freies Ammoniak in Spuren wurden Kohlenstoffstahlbleche der Güte St38 für 32 Tage eingelagert.

Das Medium war nach der Versuchszeit stark braun verfärbt, getrübt und hatte einen Bodensatz ausgebildet.

- Zur Beurteilung der Trübungs- und Färbungserscheinungen wurde die Lichtdurchlässigkeit der Stickstoffflüssigdüngerprobe bei 400 nm in einer 5-cm-Küvette mit nur $D = 2\%$ bestimmt.
- Zur Beurteilung der korrosiven Aggressivität des Mediums wurde über die Gewichtsänderung der Probe der lineare Abtrag mit $V_L = 1,0 \text{ mm/a}$ bestimmt. Der Eisengehalt der Lösung betrug 113 mg/l.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von 750 mg P_2O_5 /l in Form von Diammonmonophosphat variiert.

Nach 32 Versuchstagen war das Medium trüb, wenig verfärbt und hatte wiederum einen Bodensatz ausgebildet.

Es wurde gemessen:

V_L	= 0,001 mm/a
D	= 42 %
Fe	= 3,3 mg/l

Aus dem linearen Abtrag errechnet sich ein Schutzwert S nach

$$S = 100 \times \frac{V_L \text{ ohne Zusatzstoff} - V_L \text{ mit Zusatzstoff}}{V_L \text{ ohne Zusatzstoff}}$$

$$S = 100 \%$$

=====

Beispiel 3

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von 750 mg P_2O_5 /l in Form von Tetranatriumdiphosphat variiert. Nach 32 Versuchstagen war das Medium stark verfärbt, getrübt und mit einem Bodensatz ausgebildet.

Es wurde gemessen:

V_L	= 0,51 mm/a
S	= 49 %
D	= 5 %
Fe	= 83 mg/l

Beispiel 4

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von 200 mg/l Sulfat in Form von Ammoniumsulfat variiert.

Nach 32 Versuchstagen war das Medium stark getrübt, verfärbt und mit einem Bodensatz ausgebildet.

Es wurde gemessen: $V_L = 0,98 \text{ mm/a}$
 $S = 2 \%$
 $D = 2 \%$
 $Fe = 122 \text{ mg/l}$

Beispiel 5

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von insgesamt 750 mg P_2O_5/l in Form von 500 mg P_2O_5/l als Diammonmonophosphat und 250 mg P_2O_5/l als Tetranatriumdiphosphat durchgeführt.

Nach 32 Versuchstagen war das Medium trüb, nicht verfärbt und hatte geringen Bodensatz ausgebildet.

Es wurde gemessen: $V_L = 0,001 \text{ mm/a}$
 $S = 100 \%$
 $D = 51 \%$
 $Fe = 2,2 \text{ mg/l}$

Beispiel 6

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von

500 mg P_2O_5/l in Form von Diammonmonophosphat

250 mg P_2O_5/l in Form von Tetranatriumdiphosphat

200 mg SO_4^{2-}/l in Form von Ammoniumsulfat

variiert.

Nach 32 Versuchstagen war das Medium klar, nicht verfärbt und ohne Bodensatz.

Es wurde gemessen: $V_L = 0,0008 \text{ mm/a}$
 $S = 100 \%$
 $D = 96 \%$
 $Fe = 0,8 \text{ mg/l}$

Beispiel 7

Der in Beispiel 1 dargestellte Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Zugabe von

500 mg P_2O_5/l in Form von Phosphorsäure

250 mg P_2O_5/l in Form von Diphosphorsäure

200 mg SO_4^{2-}/l in Form von Schwefelsäure

variiert.

Nach 32 Versuchstagen war das Medium klar, nicht verfärbt und ohne Bodensatz.

Es wurde gemessen: $V_L = 0,0009 \text{ mm/a}$
 $S = 100 \%$
 $D = 94 \%$
 $Fe = 0,7 \text{ mg/l}$