

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. April 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/043345 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C05B 17/00 (2006.01) C05C 11/00 (2006.01)
C05C 3/00 (2006.01) C05F 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/001632

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Oktober 2008 (02.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 047 481.6 4. Oktober 2007 (04.10.2007) DE
10 2008 050 179.4 1. Oktober 2008 (01.10.2008) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: BUTTCHEREIT, Klaus, B. [DE/DE];
Seestrasse 12, 39576 Stendal (DE).

(74) Anwalt: LEINUNG, Günter; Olvenstedter Strasse 15,
39108 Magdeburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

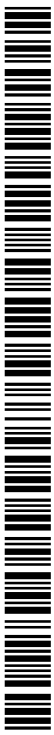
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: MULTIVALENT NITROGEN-PHOSPHATE (N-P) FERTILIZER BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS OF ANIMAL ORIGIN, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MULTIVALENTER STICKSTOFF-PHOSPHAT-DÜNGER (N-P-DÜNGER) AUF BASIS NACHWACHSENDE ROHSTOFFE TIERISCHEN URSPRUNGS UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: Disclosed is a multivalent nitrogen-phosphate fertilizer based on renewable raw materials of animal origin in the form of cow and/or pig bones. Said fertilizer is a mineralized nitrogen-phosphate (N-P) fertilizer comprising 65 to 70 percent of very finely ground meat bone meal from which the fat has been removed and which has a grain size of $\leq 30 \mu\text{m}$, and 30 to 35 percent of phosphoric acid, converted in a thermal-chemical reaction process into 28 to 40 percent of a mineral acid-soluble phosphate or 18 to 32 percent of a water-soluble phosphate and 4 to less than 6 percent of nitrogen. In order to produce a multivalent nitrogen-phosphate fertilizer, the fat is removed from the animal bones that are used, and the animal bones are then very finely ground, are mixed in a special mixer while phosphoric acid is added, the water-insoluble tricalcium phosphate (TCP) is converted into a water-plant-soluble monocalcium phosphate (MCP) while the remaining proteins of the feedstock are converted/agglomerated into mineral nitrogen N, and the chemical reactions take place in a special mixer/granulator in intervals of up to 20 minutes or in a reactor/agglomerator in a matter of seconds, resulting in a usable nitrogen-phosphate fertilizer.

(57) Zusammenfassung: Multivalenter Stickstoff-Phosphat-Dünger auf Basis nachwachsender Rohstoffe tierischen Ursprungs in Form tierischer Knochen vom Rind und/oder Schwein, der ein mineralisierter Stickstoff-Phosphat-Dünger (N-P-Dünger) ist, bestehend aus entfettetem, feinstgemahlenem Fleischknochenmehl mit einer Korngröße $\leq 30 \mu\text{m}$ bei Mengenanteilen von 65 bis 70% und Phosphorsäure mit Mengenanteilen von 30 bis 35% - gewandelt in einem thermo-chemischen Reaktionsprozess - zu einem mineral-säurelöslichem Phosphat mit einem Anteil von 28 bis 40% oder einem wasserlöslichen Phosphat mit Mengenanteilen von 18 bis 32% und Stickstoffanteilen 4 bis $< 6\%$. Bei der Herstellung eines multivalenten Stickstoff-Phosphat-Düngers werden die zum Einsatz kommenden tierischen Knochen einer Entfettung und im Anschluss daran einer Feinstzermahlung unterzogen, in einem Spezialmischer unter Zugabe von Phosphorsäure gemischt, das TCP, das wasserunlösliche Tri-Calcium-Phosphat, in ein wasser-pflanzen-lösliches MCP, ein Mono-Calcium-Phosphat, und die Restproteine der Einsatzstoffe zu mineralischem Stickstoff N gewandelt/agglomeriert und die chemischen Reaktionen in dem Spezialmischer/Granulator in Zeiträumen von bis zu 20 min. oder in einem Reaktor/ Agglomerator im Sekundenbereich ablaufen und im Ergebnis ein anwendbarer Stickstoff-Phosphat-Dünger zur Verfügung steht.



WO 2009/043345 A2

Multivalenter Stickstoff-Phosphat-Dünger (N-P-Dünger) auf Basis nachwachsender Rohstoffe tierischen Ursprungs und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf einen multivalenten Stickstoff-Phosphat-Dünger (N-P-Dünger) auf Basis nachwachsender Rohstoffe tierischen Ursprungs und auf ein Verfahren zur Herstellung des N-P-Düngers.

Es ist allgemein bekannt, dass Phosphat-Dünge- und Futtermittel aus Apatiten und Phosphoriten sowie Phosphorsäure hergestellt werden. Diese Naturvorkommen sind sehr begrenzt und unter Beachtung des hohen Bedarfes und der Umweltbedingungen erscheint es dringend geraten, andere Wege zur Herstellung von beispielsweise Düngemitteln zu realisieren.

So ist gleichfalls bekannt, dass aus tierischen Knochen gewonnenes TCP (Tri-Calzium-Phosphat) oder DCP (Di-Calzium-Phosphat) ein Phosphatdünger hergestellt wird. Allerdings sind derartige Düngemittel äußerst begrenzt in der Landwirtschaft einsetzbar, da diese fast nicht wasserlöslich sind und nur eine sehr geringe Pflanzenverfügbarkeit besitzen, welche sich erst nach Jahren einstellt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen multivalenten N-P-Dünger auf Basis nachwachsender Rohstoffe tierischen Ursprungs bereitzustellen und gleichfalls stellt sich die Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Düngers zu entwickeln, zu dessen Herstellung nachwachsende Rohstoffe tierischen Ursprung verwendet und die geltenden gesetzlichen Bestimmungen, so der Düngemittelverordnung, eingehalten werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen der Ansprüche 1 und 2 gelöst.

Besondere Ausgestaltungen und vorteilhafte Lösungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

So wurde ein N-P-Dünger geschaffen, welcher ein mineralisierter Stickstoff-Phosphat-Dünger ist, welcher aus einem feinstzerkleinertem Fleischknochenmehl und unter Verwendung von insbesondere Phosphorsäure hergestellt wird.

Bei dem Einsatzprodukt Fleischknochenmehl handelt es sich um ein aus tierischen Knochen vom Rind und/oder Schwein gewonnenem Fleischknochenschrot, welches einer Entfettung und einer nachfolgenden Feinstzerkleinerung unterzogen wird mit Feinkorngrößen $\leq 30 \mu\text{m}$ und in Mengenanteilen von 65 bis 70 % in den Herstellungsprozess eingesetzt wird.

Der Anteil der zum Einsatz kommenden Phosphorsäure beträgt 30 bis 35 % Mengenanteile.

Im Herstellungsverfahren, Grundlage bildet ein thermo-chemischer Prozess, werden durch den Einsatz von Phosphorsäure im Fleischknochenmehl enthaltene Proteine (Eiweiße) zu mineralisiertem Stickstoff (N) und im hohen Anteil enthaltenes Tri-Calzium-Phosphat (TCP), welches kaum wasser- und pflanzenlöslich ist, in wasserlösliches und den Pflanzen sofort verfügbares Mono-Calzium-Phosphat (MCP) gewandelt.

Somit wird nach dem Prozessablauf ein neuer N-P-Dünger mit Stickstoffanteil von 4 bis $< 6 \%$ sowie ein mineralsäurelösliches Phosphat mit Anteilen von 28 bis 40 %, bzw. als sofort wasserlöslich verfügbares Phosphat mit Mengenanteilen von 18 bis 32 %, hergestellt.

Die zum Einsatz kommende Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) besitzt technische Düngemittelqualität und besitzt Gehalte an

P_2O_5 : 56 bis 59 %,
 H_2SO_4 : max. 2,5 %,
Schwermetalle: max. 1 %.

Ein so hergestellter N-P-Dünger entspricht den Bedingungen und gesetzlichen Forderungen der Deutschen Düngemittelverordnung. Dieser Dünger kann in dieser Form unmittelbar, u.a. als so genannter "Kopfdünger", auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht werden.

Dabei ist bei der Entwicklung des multivalenten mineralischen N-P-Düngers berücksichtigt worden, dass eine Umwandlung von organischen Proteinen (Eiweiße) durch einen speziellen Mineralisierungsprozess als Stickstoff (N) im landwirtschaftlichen Boden, d.h. für Saat / Pflanze verfügbar ist.

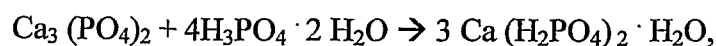
Die besonders wichtige Komponente Phosphat – in der Bindungsform Tri-Calzium-Phosphat (TCP) – besitzt eine Wasserlöslichkeit von nur 2 % und ist somit für die Pflanze nicht verfügbar. Erst nach einem mehrjährigen Lager- und Umwandlungsprozess durch Bodenbakterien tritt eine Düngerwirkung ein.

Der vorgestellte erfindungsgemäße multivalente N-P-Dünger, hergestellt auf der Basis organisch-tierisch nachwachsender Rohstoffe (Fleischknochen), erfüllt alle Bedingungen und landwirtschaftlichen Forderungen auf schnelle Wasserlöslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit.

Diese Umwandlung erfolgt in einem thermo-chemischen Reaktionsprozess mit den vorgestellten Einsatzprodukten und Phosphorsäure.

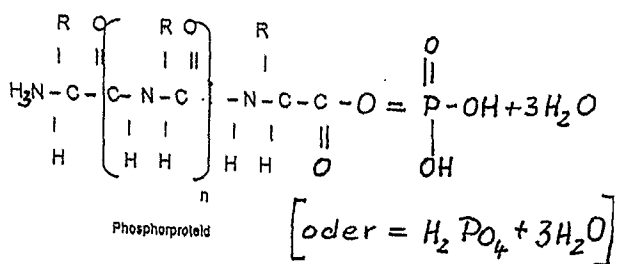
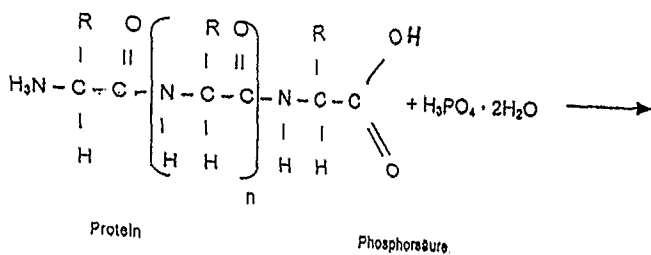
So erfolgt

- die Umwandlung des anteiligen Tri-Calzium-Phosphates in Mono-Calzium-Phosphat nach der Bedingung



- das Mineralisieren der anteiligen Eiweißstoffe durch Umwandeln der Proteine sowie niedermolekularen Peptide und Aminosäuren in eine sofortige Form der

Pflanzenverfügbarkeit am Beispiel der Umwandlung von Protein in ein Phosphorprotein nach der Bedingung



Diese thermo-chemische Reaktion findet in einem Reaktor/Agglomerator statt. Die Komponenten der Einsatzprodukte werden über Differentialdosierwaagen und Dosierpumpen in einen Spezialmischer im stöchiometrischen Verhältnis zusammengeführt, intensiv vermischt und zur vollständigen Reaktion gebracht. Beide Stoffströme sind miteinander so verbunden, dass

- bei Ausfall oder Abweichung vom Sollwertbereich der Prozess unterbrochen wird, um Fehlchargen zu vermeiden
- bei einer Mengenänderung einer Komponente gleichzeitig die andere Komponente entsprechend verändert wird.

Das so erhaltene Produkt wird in einem Trommeltrockner getrocknet, als Feingranulat im Korn-Ø bis 3 mm und/oder in einer Pelletierpresse auf die benötigte Partikelgröße, z. B. 4,0 – 6,0 mm gebracht, in Big Bag zur Zwischenlagerung abgefüllt und zum Versand bereitgestellt.

Das Entfetten des Fleischknochenmehls erfolgt über Entfettungsverfahren wie der Heißwasser-, Hexan-, Pressen- oder einer enzymatischen Entfettung.

Von Vorteil nach Herstellung eines Stickstoff-Phosphat-Düngers ist, dass unter Berücksichtigung der anzubauenden pflanzlichen Kulturen und den vorhandenen Bodenwertklassen durch eine ausgewählte Dosierung/Beimischung von Ammoniumsulfat ein Mehrkomponentendünger der gewünschten Kategorie hergestellt werden kann.

So wird in einer bevorzugten Ausführung, und hier kommt ein wesentlicher Vorteil zum Tragen, durch eine dosierte Beimischung von Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ zu dem neu geschaffenen N-P-Dünger der N-Stickstoffgehalt wesentlich erhöht und darüber hinaus wird die Komponente S - Schwefel mit in den N-P-Dünger eingebracht, so dass im Ergebnis ein Mehrkomponentendünger, ein N-P-S-Dünger vorliegt, ein Stickstoff-Phosphat-Schwefel- Dünger.

In einer weiteren bevorzugten und vorteilhaften Ausführung kann dem neu geschaffenen N-P-Dünger ein aus nachwachsenden Rohstoffen pflanzlichen Ursprungs gewonnenes Kalium-Sulfat (K_2SO_4) zugemischt werden, so dass als Endprodukt ein N-P-Dünger mit der Komponente Kaliumsulfat zur Verfügung steht, welcher als Stickstoff-Phosphat-Kaliumsulfat-Dünger oder auch auf vier Komponenten, nämlich auf Stickstoff, Phosphat, Schwefel und Kaliumsulfat erweitert werden kann, somit ein Mehrkomponenten N-P-S-K-Dünger zur Verfügung steht, welcher bei seiner Herstellung unter Beachtung der Verwendung dieses Düngers, wieder abhängig vom landwirtschaftlichem Boden und den Kulturpflanzen, hergestellt wird.

Mit nachfolgendem Ausführungsbeispiel wird die Erfindung näher erläutert.

Die dazugehörige Zeichnung zeigt in

Figur 1: technologisches Fertigungs-Blockschema zur Herstellung von N-P-Dünger aus nachwachsenden Rohstoffen tierischen Ursprungs,

Figur 2: Blockschema von bevorzugten Ausführungsvarianten zur Herstellung von multivalent-organisch-mineralischen N-P-Düngern durch dosierte Beimischungen von Zusatzdüngerkomponenten.

Das zum Einsatz kommende Fleischknochenmehl wird aus lebensmitteltauglichen Fleischknochen vom Rind und/oder Schwein gewonnen. Diese Fleischknochen bestehen in der Regel aus 36 % TCP, 14 % Proteinen, 15 % Fetten und ca. 35 % Restwasser und werden in bekannter Art und Weise zu Fleischknochenmehl verarbeitet. Danach schließen sich eine Entfettung und eine Zermahlung zu Knochenschrot mit nachfolgender Trocknung an.

Die Entfettung kann unter Anwendung bekannter Methoden, wie der Heißwasser-Entfettung, der Hexan-Entfettung, der Pressen-Entfettung oder der enzymatischen Entfettung erfolgen.

Das gewonnene Fett wird separiert und der chemischen Industrie zur Weiterverwendung zugeführt oder alternativ zur Umwandlung von Biodiesel und weiter zur dieselektrischen Verstromung benutzt. Das entzogene Wasser wird als Abwasser abgeführt.

Das so geschaffene Fleischknochenschrot kann vor seiner Weiterverarbeitung zwischengelagert oder direkt über eine Feinstmahlung und Dosiervorgang dem Spezialmischer, in dem die chemischen Reaktionen und die Mineralisierung ablaufen, zugeführt werden.

Parallel dazu wird die zum Einsatz kommende Säure direkt oder nach einer Lagerung über die Dosierung in den Spezialmischer/Granulator gegeben, auf deren Grundlage die chemischen Reaktionen in dem Spezialmischer ablaufen.

Bei diesem beschriebenen Prozessablauf kommt Phosphorsäure zum Einsatz.

Die chemischen Reaktionen laufen so ab, dass die Proteine der Einsatzstoffe in mineralisierten Stickstoff und das wasserunlösliche Tri-Calzium-Phosphat in ein wasser-pflanzenlösliches und verfügbares Mono-Calzium-Phosphat gewandelt werden. Unmittelbar nach diesen chemischen Reaktionsvorgängen schließt sich die Trocknung an, so dass im Ergebnis ein organisch-mineralischer N-P-Dünger zur Verfügung steht, der die oben

beschriebenen Vorteile besitzt und in dieser Form unmittelbar als Düngemittel verwendet werden kann.

In Abhängigkeit der Struktur des N-P-Düngers und unter Beachtung seines Einsatzes kann dieser neu geschaffene N-P-Dünger vor seiner Lagerung und seinem späteren Verkauf auch alternativ einer Pelletierung unterzogen werden.

Die multivalente Ausgestaltung und sich somit ergebende vorteilhafte Ausführungen des mineralischen N-P-Düngers werden durch Zudosierungen von Zusätzen erzielt, wie aus dem Blockschema nach Figur 2 ersichtlich.

Ausgangspunkt ist der neu geschaffene organisch-mineralische N-P-Dünger, dem gemäß der zweiten Variante ein Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zudosiert wird. Dies bedeutet, der organisch-mineralische N-P-Dünger und das Ammoniumsulfat werden in den Spezialmischer eingegeben, dort gemischt und unter bestimmten Verfahrensbedingungen granuliert oder auch pelletiert, so dass nach diesen Verfahrensschritten, ein N-P-S-Dünger, ein Stickstoff-Phosphat-Schwefel-Dünger zur Verfügung steht.

Eine weitere Variante zur Schaffung eines organisch-mineralischen N-P-Düngers mit dem Zusatz von Kalium ist als dritte Variante im Blockschema der Figur 2 gezeigt.

Auch hier ist das Ausgangsprodukt der neu geschaffene organisch-mineralische N-P-Dünger, welcher in dem Spezialmischer vorliegt und dem ein Kalium-Sulfat (K_2SO_4) zudosiert wird.

Nach vollzogener Dosierung und Mischung des N-P-Düngers mit Kalium-Sulfat als Mischgranulat oder Kompaktierung/Pelletierung liegt ein N-P-K-Dünger vor.

Die vielfältigen Variierungsmöglichkeiten des geschaffenen mineralischen N-P-Düngers ergeben sich auch aus der vierten Variante gemäß dem Blockschema gemäß Figur 2.

So wird gezeigt, dass zur Herausbildung eines multivalenten N-P-Düngers mit Bestandteilen an Schwefel und Kalium dem mineralischen N-P-Dünger ein Kalium-

Sulfat (K_2SO_4) sowie ein Ammonium-Sulfat $[(NH_4)_2SO_4]$ zugemischt werden und nach Ablauf des Herstellungsprozesses ein Mehrkomponenten-Stickstoff-Phosphat-Schwefel-Kalium-Dünger zur Verfügung steht.

Patentansprüche

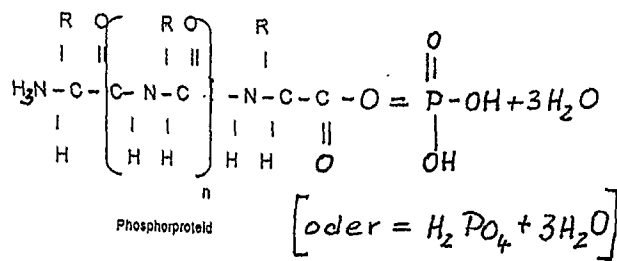
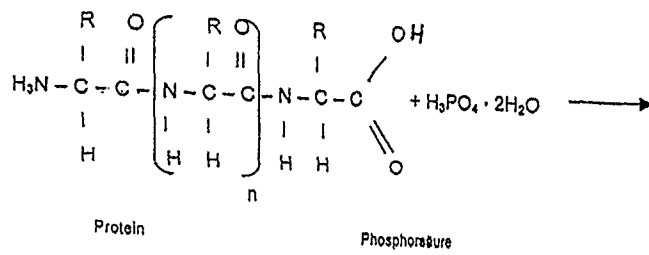
1. Multivalenter Stickstoff-Phosphat-Dünger auf Basis nachwachsender Rohstoffe tierischen Ursprungs in Form tierischer Knochen vom Rind und/oder Schwein, dadurch gekennzeichnet, dass

der multivalente Dünger ein mineralisierter Stickstoff-Phosphat-Dünger (N-P-Dünger) ist, bestehend aus entfettetem, feinstgemahlenem Fleischnochenmehl mit einer Korngröße $\leq 30 \mu\text{m}$ bei Mengenanteilen von 65 bis 70 % und Phosphorsäure mit Mengenanteilen von 30 bis 35 % - gewandelt in einem thermo-chemischen Reaktionsprozess – zu einem mineralisierendem Phosphat mit einem Anteil von 28 bis 40 % oder einem wasserlöslichen Phosphat mit Mengenanteilen von 18 bis 32 % und Stickstoffanteilen 4 bis < 6 %.

2. Verfahren zur Herstellung eines multivalenten Stickstoff-Phosphat-Düngers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- die zum Einsatz kommenden tierischen Knochen einer Entfettung und im Anschluss daran einer Feinstzermahlung unterzogen werden,
- in einem Spezialmischer unter Zugabe von Phosphorsäure gemischt werden,
- das TCP, das wasserunlösliche Tri-Calcium-Phosphat, in ein wasser-pflanzenlösliches MCP, ein Mono-Calcium-Phosphat, und die Restproteine der Einsatzstoffe zu mineralischem Stickstoff N gewandelt/agglomeriert werden,
- die chemischen Reaktionen in dem Spezialmischer/Granulator in Zeiträumen von bis zu 20 min. oder in einem Reaktor/Agglomerator im Sekundenbereich ablaufen und im Ergebnis ein anwendbarer Stickstoff-Phosphat-Dünger zur Verfügung steht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Entfettung der zum Einsatz kommenden tierischen Knochen mittels einer Heißwasser-, Hexan-, Pressen- oder einer enzymatischen Entfettung erfolgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- beim Ablauf der chemischen Reaktionen im Reaktor/Agglomerator die Umwandlung des anteiligen Tri-Calcium-Phosphates in Mono-Calcium-Phosphat nach der Bedingung
- $$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$
- erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Mineralisieren der anteiligen Eiweißstoffe durch Umwandeln der Proteine sowie niedermolekularen Peptide und Aminosäuren in eine sofortige Form der Pflanzenverfügbarkeit am Beispiel der Umwandlung von Protein in ein Phosphorprotein nach der Bedingung



erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

infolge der Feinstzerkleinerung der entfetteten tierischen Knochen Partikel/Kornstrukturen mit großen Oberflächen gebildet werden und so die Agglomeration, das Mineralisieren bei Wirkzeiten im Sekundenbereich abläuft.

Fig. 1

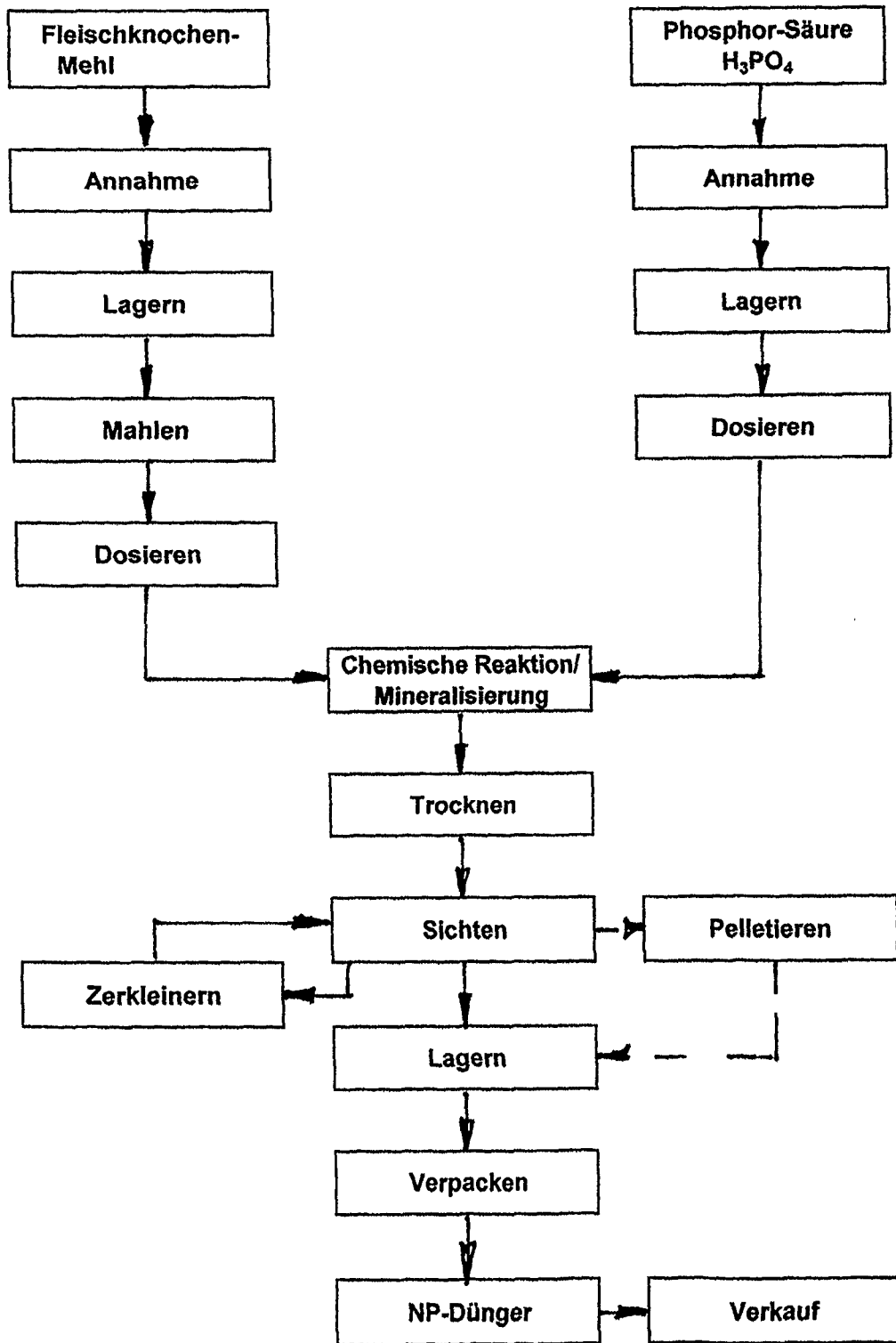


Fig. 2

