



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 23 K 3/03

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 088

⑫① Gesuchsnummer: 3698/77

⑫② Anmeldungsdatum: 23.03.1977

⑫③ Priorität(en): 26.03.1976 DE 2612887

⑫④ Patent erteilt: 15.04.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1982

⑦③ Inhaber:
Guano-Werke AG, Hamburg 1 (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Josef Bochem, Krefeld (DE)
Dr. Gerhard Eisenhauer, Krefeld (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von granulierten Silo-Zusatzstoffen.

⑤⑦ Der granulierten Silo-Zusatzstoff für die Maissilage enthält Harnstoff und Magnesium- und Calciumphosphate. In die Granulationszone werden neben Rückgut die Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate des Magnesiums und Calciums sowie Harnstoff in inniger Vermischung eingebracht. Die Feststoffe werden in Bewegung gehalten und mit Phosphorsäure besprüht. Nach der Umsetzung zu den entsprechenden Phosphaten des Magnesiums und des Calciums werden die gebildeten Granulate aus der Granulationszone abgezogen.

Das erhaltene Produkt kann ohne Komplikationen getrocknet werden und weist eine geringe Hygroskopizität auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines granulierten Silo-Zusatzstoffes für die Maissilage, enthaltend Harnstoff und Magnesium- und Calciumphosphate durch Granulation von festen Mischungen der Komponenten und Rückgut in Gegenwart von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Granulationszone neben Rückgut die Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate des Magnesiums und Calciums sowie den Harnstoff in inniger Vermischung einbringt, die Feststoffe in Bewegung hält, auf diese Feststoffe Phosphorsäure aufsprüht und zu den entsprechenden Phosphaten des Magnesiums und Calciums umsetzt und die gebildeten Granulate aus der Granulationszone abzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich zu den Verbindungen des Calciums und Magnesiums Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate des Natriums einbringt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Natrium in Form von wässriger Natronlauge einbringt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Harnstoff in Form wässriger Lösungen oder in geschmolzener Form einbringt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Silo-Zusatzstoffes für die Maissilage auf Basis Harnstoff und Mineralsalzgemischen.

Maissilage enthält im Verhältnis zu seinem Stärkegehalt zu wenig Eiweiss und Mineralstoffe. Man setzt daher dem Mais bei der Silierung einen Zusatzstoff zu, der im wesentlichen aus Harnstoff und Mineralsalzen, wie Dicalciumphosphat, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, sowie Carbonate des Calciums und Magnesiums sowie Spuren-35elemente, wie Kupfer, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Jod, besteht. Dieser Zusatzstoff enthält Harnstoff und Mineralsalze im Gewichtsverhältnis von 2 : 3 bis 3 : 2.

Um diesen Zusatzstoff leichter handhaben zu können, wird er vorzugsweise in gekörnter Form in den Handel gebracht. Zwecks Herstellung von Körnern nach dem Granulierungsverfahren werden der Harnstoff und die Mineralsalze möglichst homogen miteinander vermischt und auf den erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt gebracht und z. B. in Trommeln granuliert. Die so erzeugten Granalien sind jedoch sehr wärmeempfindlich. Temperaturen von etwa 60°C bei der nachfolgenden Trocknung führen bereits zu Schmelzerscheinungen (DE-AS 2 141 003), wodurch die Masse weich und klebrig wird. Die Trocknung auf einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 1 Gew.-% muss daher sehr vorsichtig bei Temperaturen unterhalb von 60°C erfolgen, was zeitaufwendig und kostspielig ist. Das so hergestellte Produkt ist nur bedingt lagerfähig, da es leicht zum Verbacken neigt.

Bekannt ist auch der Vorschlag (DE-OS 2 331 946), die genannten harnstoffhaltigen Zusatzstoffe durch Prillen von harnstoffhaltigen Schmelzen in die gekörnte Form überzuführen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es nur schwer gelingt, die verspritzten Schmelzetropfen während ihres freien Falles in Prilltürmen üblicher Höhe in ausreichend Masse zur Erstarrung zu bringen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines granulierten Zusatzstoffes für die Maissilage, im wesentlichen bestehend aus Harnstoff und Magnesium- und Calciumphosphaten und gegebenenfalls Natriumphosphaten sowie gegebenenfalls den Chlo-

riden dieser Elemente durch Granulation von festen Mischungen der Komponenten und Rückgut in Gegenwart von Wasser bereitzustellen, durch das die oben angeführten Nachteile nicht auftreten und durch das ein Produkt mit guter Lagerbeständigkeit erzeugt wird.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst wird, dass man in die Granulationszone neben Rückgut die Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate des Magnesiums, Calciums und gegebenenfalls des Natriums sowie Harnstoff in inniger Vermischung einbringt, die Feststoffe in Bewegung hält, auf diese Feststoffe Phosphorsäure aufsprüht und zu den entsprechenden Phosphaten des Magnesiums, Calciums und gegebenenfalls Natriums umsetzt und die gebildeten Granulate aus der Granulationszone abzieht.

Das Verfahren kann mit den üblichen Granulationsvorrichtungen, z. B. Granuliertrommeln, -tellern und Wirbelgranulatoren, durchgeführt werden. Besonders geeignet sind mit Hubleisten ausgerüstete Granuliertrommeln. In diese Granuliertrommeln werden die Feststoffe und zwar das Rückgut sowie die neu hinzuzufügenden Ausgangsstoffe, wie Calciumoxid, Calciumcarbonat, Dolomit oder gebrannter, mit Wasser abgelöschter Dolomit (Dolomitmalkhydrat), Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid und Harnstoff, die vorher innig vermischt worden sind, eingegeben und in Bewegung gehalten. Auf diese in Bewegung gehaltenen Feststoffe wird Phosphorsäure aufgesprüht. Zusammen mit der Phosphorsäure kann auch Natriumhydroxid in Form von Natronlauge sowie Harnstoff in Form von wässrigen Lösungen oder in Form von Schmelzen aufgesprüht werden. Auf diese Weise kann der Zusatz von Natriumhydroxid bzw. Harnstoff in fester Form ganz oder zumindest teilweise entfallen. Bei der nun eintretenden Neutralisation tritt eine starke Wärmeentwicklung auf, und es entsteht unmittelbar ein feuchtkrümeliges, granuliertes Reaktionsprodukt.

Die einzelnen Komponenten werden vorteilhaft in solcher Menge in die Granuliertrommel eingeführt, dass im Endprodukt Harnstoff und Mineralsalze im Gewichtsverhältnis 2 : 3 bis 3 : 2 vorliegen. Die Mineralsalze sollen zweckmässig zu 60 bis 100 Gew.-% aus Natrium-, Magnesium- und Calciumphosphaten bestehen und können gegebenenfalls zu 10 bis 40 Gew.-% durch die entsprechenden Chloride ersetzt sein. In diesem Falle werden die Chloride zweckmässig als solche eingesetzt. Darüber hinaus können selbstverständlich auch Spurenelementverbindungen zugesetzt werden, zweckmässig in Form ihrer Oxide.

Rückgut und frisch einzuführende Komponenten werden zweckmässig in einem Verhältnis von 0,5 bis 4 : 1 eingesetzt.

Auf diese Feststoffe wird erfindungsgemäss Phosphorsäure aufgesprüht. Wie bereits erwähnt, ist es vorteilhaft, auch die Natriumkomponente zweckmässig in Form einer wässrigen Lösung, z. B. Natronlauge einzusetzen. Auch der Harnstoff kann ganz oder teilweise in Form einer wässrigen Lösung oder Schmelze zusammen mit der Phosphorsäure und gegebenenfalls der Natronlauge auf die Feststoffe aufgesprüht werden. Die hierbei in die Granuliertrommel eingebrachte Wassermenge wird vorteilhaft so eingestellt, dass direkt ein Produkt mit einem Wassergehalt von maximal 8 Gew.-% entsteht.

Das entstandene Produkt kann ohne nachteilige Folgen bei Temperaturen von oberhalb 60°C z. B. bei Temperaturen von 90 bis 110°C getrocknet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren sei anhand der Figur näher erläutert:

Die Feststoffe, nämlich Rückgut, bestehend aus Überkorn vom Grobsieb 9 und Unterkorn vom Feinsieb 10 werden zusammen mit den über Leitung 12 frisch einzuführenden Komponenten nach Passieren der Dosierbunker 1 bis 3

in der Mühle 4 gemahlen und vermischt und gelangen von dort in die mit Hubleisten versehene Granuliertrommel 7. Beim Drehen der Granuliertrommel entsteht mit Hilfe der Hubleisten ein dichter, gleichmässig über den Querschnitt der Granuliertrommel verteilter Schleier an Feststoffen, deren Korngrösse etwa 0,1 bis 3 mm beträgt. In diesen Schleier werden über Leitungen 5 und 6 wässrige Phosphorsäure, z. B. 50- bis 75gewichtsprozentige H_3PO_4 und wässrige Natronlauge, z. B. 40- bis 50gewichtsprozentige wässrige NaOH eingeführt. Das entstandene Granulat wird in der Trockentrommel 8 bei Temperaturen von 90 bis 110°C getrocknet, Überkorn im Grobsieb 9 und Unterkorn im Feinsieb 10 abgetrennt. Das Produkt wird in der Kühltrommel 11 gekühlt und gelangt von dort in den Bunker 13.

Die Trocknung verläuft bei dem erfindungsgemässen Verfahren ohne Komplikationen. Die Hygroskopizität der Granulate ist geringer als diejenige von Granulaten, die nach den bekannten Verfahren unter Einsatz der fertigen Salze erhalten worden sind.

Beispiel 1

Pro Stunde werden 5000 kg Rückgut, bestehend aus Unter- und Überkorn (unter 0,5 mm und über 2,0 mm), 2540 kg Harnstoff (46 Gew.-% N), 170 kg Dolomitkalkhydrat (32,2 Gew.-% Ca, 19,5 Gew.-% Mg), 480 kg Kalkhydrat (53,6 Gew.-% Ca), 650 kg Kalksteinmehl (39 Gew.-% Ca) und 75 kg einer Mischung von Spurenelementverbindungen gemeinsam kontinuierlich vermahlen. Über Fördereinrichtungen gelangt das nunmehr feinst zerkleinerte Gemisch in die Granuliertrommel, die in der ersten Hälfte derart mit Hubleisten versehen ist, dass beim Drehen der Granuliertrommel ein gleichmässig in Längsrichtung und im Querschnitt verteilter Schleier des Materials entsteht. Die Granuliertrommel wird mit 5 U./min gedreht. In diesen Schleier werden stündlich 1215 kg gereinigte technische Phosphorsäure (50 Gew.-% P_2O_5) und 465 kg 50gewichtsprozentiger Natronlauge durch Düsen eingebracht. Bei Reaktion der Phosphorsäure mit Natronlauge, Kalkhydrat und Dolomitkalkhydrat wird infolge der Reaktionswärme ein Teil des Wassers, das zum Teil mit Phosphorsäure und Natronlauge eingebracht wird und zum Teil aus der Neutralisation stammt, verdampft. In der Granuliertrommel stellt sich eine Temperatur von etwa 60°C ein.

Das Reaktionsprodukt verlässt die Granuliertrommel als feuchtes Granulat mit einem Wassergehalt von 8 Gew.-%.

Dieses wird in der Trockentrommel bis auf den geforderten Mindestgehalt an Wasser von 4 Gew.-% bei einer Temperatur von 90 bis 110°C (Produkttemperatur) getrocknet. Das Trockengut wird über die Siebanlage in Unter- und Überkorn und in Gutkorn klassiert. Unter- und Überkorn gehen als Rückgut in den Prozess zurück.

Analyse:

24,3 Gew.-% N (als Harnstoff)	
12,1 Gew.-% P_2O_5	= 5,3% P
6,0 Gew.-% P_2O_5 wasserlöst.	= 2,6% P wasserlöslich
11,4 Gew.-% Ca	
0,7 Gew.-% Mg	
2,7 Gew.-% Na	

pH-Wert 7,0 (gemessen in einer 10gewichtsprozentigen wässrigen Aufschlämmung)

Granalien: 0,5 bis 2,0 mm

Das Produkt ist gut lagerfähig. Das Granulat wird in Säcken verpackt und auf 4 Paletten mit je 4 Lagen Säcken übereinander gestapelt. Selbst nach 9 Monaten Lagerzeit backt das Produkt nicht zusammen. Hingegen zeigt ein aus den fertigen Salzen hergestelltes Produkt bereits nach 2 Wochen Lagerzeit unter den gleichen Bedingungen starke Verbackungen.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage, werden stündlich 8000 kg Rückgut, 136 kg Dolomitkalkhydrat, 384 kg Kalkhydrat, 520 kg Kalksteinmehl und 60 kg einer Mischung Spurenelementverbindungen gemeinsam vermahlen und der Granuliertrommel zugeführt. Das Gemisch wird mit 70°C warmer 2720 kg Harnstofflösung (75 Gew.-%), 970 kg Phosphorsäure (50 Gew.-% P_2O_5) und 372 kg 50gewichtsprozentiger Natronlauge bedüst.

Das feuchte Granulat mit einem H_2O -Gehalt von 8 Gew.-% wird in der Trockentrommel bei 90 bis 110°C (Produkttemperatur) getrocknet und dann in der Siebanlage klassiert. 8000 kg Über- und Unterkorn und ein Teil des Gutkorns werden als Rückgut zurückgeführt. Pro Stunde werden 4000 kg Gutkorn als Produktion aus der Anlage ausgeschleust.

Die Analyse und Lagerbeständigkeit entspricht der von Beispiel 1.

