



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146808

(51) Int' cl.³ C 05 C 1/00, C 05 G 1/00

(21) Patentsøknad nr. 793960
(22) Inngitt 05.12.79
(24) Løpedag 05.12.79

(41) Alment tilgjengelig fra 09.06.80
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.09.82

(30) Prioritet begjært 06.12.78, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 28 52 643

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av ammoniumnitrat-, klorid- og dikalsiumfosfatholdige NPK-gjødningsmidler som er bestandige mot spaltning ved lavtemperaturforbrenning også ved forhøyede temperaturer.
(71)(73) Søker/Patenthaver CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESSELLSCHAFT,
Lipper Weg 200,
D-4370 Marl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner HEINRICH HAHN, Gelsenkirchen-Buer,
HANS-FRIEDRICH KURANDT, Lüneburg,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig mag. scient Knud-Henry Lund,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til å hindre spaltning ved lav-temperaturforbrenning av ammonium-nitratholdige flernæringsstoffgjødningsmidler ved forhøyede temperaturer ved etterbehandling av det granulerte, tørkede og klasserte gjødningsmiddel med ammoniakk.

Ammoniumnitratholdige flernæringsstoffgjødningsmidler forlanger ved fremstilling, lagring og håndtering spesielle sikkerhetsforanstaltninger. De er i motsetning til rent ammoniumnitrat på grunn av deres innhold av inertstoffer riktignok ikke eksplosjonsfarlige, men er imidlertid i bestemte sammensetninger ved innvirkning av ytterligere varmekilder i stand til eksoterme spaltninger. Således er det tilstrekkelig med innvirkning av en varmekilde på over 200°C for å bringe et slikt gjødningsmiddel til antennelse. En slik antennelse fortsetter da i form av en lavtemperaturforbrenning også uten ytre tilførsel av oksygen, da gjødningsmidlet selv inneholder det til forbrenningen nødvendige oksygen i form av nitrat.

På grunn av lavtemperaturforbrenning som har hendt i gjødningsmiddellagerhaller og skip, er det kjent at flere flernæringsstoffgjødningsmidler praktisk talt bare tenderer til spalting ved lavtemperaturforbrenning når de ved siden av ammoniumnitrat også inneholder klorider. Det er vanligvis tilfellet ved de fleste NPK-gjødningsmidler som som kjent inneholder kaliumklorid som kaliråstoff.

Truet av avspaltning ved lavtemperaturforbrenning er fremfor alt slike gjødningsmidler som inneholder følgende bestanddeler:

Ammoniumnitrat,
(kalium-)klorid og
Dikalsiumfosfat.

Dessuten bør inertdelen ikke være for høy.

Disse gjødningsmidler kan dessuten inneholde ammoniumfosfat, kalsiumsulfat, kalsiumnitrat, sporelementer av andre tilsetninger samt eventuelt omsetningsprodukter av hovedkomponentene, f.eks. kaliumnitrat eller ammoniumklorid. Ved gjødningsmidler med utelukkende vannoppløslig P_2O_5 ,

f.eks. også slike av superfosfater eller dobbeltsuperfosfater fremstilt med $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ som hovedbestanddel er det vanligvis ikke iaktatt spaltningsforeteelse ved lavtemperaturforbrenning. Derimot er det ved blandinger som ikke inneholder P_2O_5 f.eks. slike ammoniumnitrat, kaliumklorid og ammoniumsulfat kjent spaltningsforeteelse på grunn av lavtemperaturforbrenning.

Relativt hyppig iakttas spaltningen av lavtemperaturforbrenninger (på engelsk "cigar burning") ved gjødningsmidler av typen 15/15/15 og 13/13/31 (%N/% P_2O_5 /% K_2O). Av gjødningsmidler av typen 10/10/15 og de ennå mer ballastriker (og tilsvarende næringsstoff-fattige) gjødningsmidler er slike foretelser ikke kjent.

For å hindre spaltning ved lavtemperaturforbrenning er det foreslått tallrike tilsetninger, f.eks. jordalkalisulfater eller -karbonater eller alakli-borater eller (poly)-fosfater.

I DE-AS 2.117.355 oppnås hindring av spaltning ved lavtemperaturforbrenning ved at det til gjødningsmidlet under produksjonen settes 3-25% ammoniumsulfat og samtidig økes for opprettholdelse av det eventuelt foregitte næringsstoffforhold-delen av vannoppløslige fosforsyrer til 30-70% av det samlede fosfat.

Denne forholdsregel er tilstrekkelig til å hindre spaltning ved lavtemperaturforbrenning av gjødningsmidler ved værelsestemperatur fra 20°C til 30°C, selv når det bringes på et sted til antennelsestemperatur av ca. 200°C.

I den senere tid er det blitt kjent tilfeller av gjødningsmiddellavtemperaturbranner hvor eksempelvis en låve kommer i brann og deri den lagrede fullgjødsel på grunn av brannens varmeinnvirkning til antennelse. I slike tilfeller bringes gjødningsmidlet ved varmeinnvirkning i første rekke til høyere temperatur og kommer deretter endelig etter overskridelse av tenntemperaturen til lavtemperaturforbrenning.

De vanlige lavtemperaturforbrenningsprøver som bare gjennomføres med gjødningsmidler av normal temperatur (20°C), gjelder bare betinget ved en slik omstendighet.

Forsøk gjennomført av oppfinnerne har vist at ved normaltemperatur ubrennbare gjødningsmidler meget godt kan lavtemperaturforbrenne ved høyere temperaturer, f.eks. etter foroppvarming til 60°C før tenning. Denne effekt var å vente, da varmetoningen ved lavtemperaturforbrenning i et slikt tilfelle ikke forbrukes til oppvarming av gjødningsmidlet, men bidrar direkte til å akselerere denne spaltningsreaksjon.

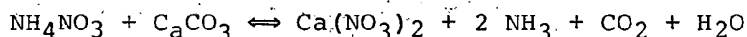
Det er nu funnet at man ved gjødningsmiddelblandinger hvortil det allerede var innblandet tilsetninger for å hindre spaltning ved lavtemperaturforbrenning kan oppnå at de forblir immune ved høyere temperaturer mot lavtemperaturforbrenning, når man etterbehandler det granulerte, tørkede og klasserte produkt med ammoniakk, fortrinnsvis med ammoniakk-gass.

Det gjelder spesielt for gjødningsmidler som ifølge DE-AS 2.117.355 er blitt beskyttet mot spaltning ved lavtemperaturforbrenning ved værelsestemperatur.

Det er allerede kjent en fremgangsmåte hvor ammoniumnitrat og kalkstensmel etter en sammenblanding i en granuleringssnegl under tilsetning av ammoniumnitratoppløsning i ammoniakk og/eller ved innføring av flytende eller gassformet ammoniakk smuldres i en gasstett granuleringsnegl og deretter i en dreietrommel med gjennomsugd luft befris for overskytende ammoniakk.

Fra denne fremgangsmåte adskiller fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen seg ved at det ikke fremstilles KAS (kalium-ammoniumsalpeter), men NP- resp. NPK-gjødning og dessuten etterbehandles allerede klassert vare med ammoniakk.

Ved KAS foregår ammoniakkbehandlingen for tilbaketrengning av kalsiumnitratdannelsen som finner sted etter ligningen



Ved NH_3 -tilsetning forskyves likevekten som ellers ved masktemperaturer på 135°C lett fører til kalsiumnitratinnhold på mere enn 1% mot $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCO}_3$.

I NPK-gjødningsmidler foreligger vanligvis ikke

Ca(NO₃)₂, kalsium er spesielt ved de høyprosentige gjødningsmidler, enten ved tilsvarende forbehandling fjernet mest mulig som Ca(NO₃)₂ (utfrysing) eller som CaSO₄ (tilsetning av sulfater eller svovelsyre og etterfølgende frafiltrering) eller foreligger utelukkende som CaHPO₄ eller i tilsvarende form.

Ved etterammoniseringen av gjødningsmidler som skal behandles ifølge oppfinnelsen, dreier det seg ikke om den kjente, i gjødningsmidlets fremstillingsprosess, f.eks. i en granuleringstrømmel før tørkning av produktet gjennomført ammoniakktilsetning, men alltid om en ammoniakkbehandling av allerede granulert, tørket og frasiktet material, et gjødningsmiddel altså, som i denne form normalt er ferdigprodukt, og som således bringes i lagerhaller eller også kommer direkte til forsendelse.

Det tørkede og frasiktede gjødningsmiddel avkjøles før etterammoniseringen hensiktsmessig, hvis mulig til temperaturer under 30°C, i det minste imidlertid under 50°C.

Ammoniakken tilføres gassformet. Dets temperatur bør helst ikke overstige gjødningsmidlets. Anvendelsen av flytende ammoniakk er riktignok mulig, imidlertid fremkommer derved doserings- og fordelingsproblemer således at man vanligvis foretrekker anvendelse av gassformet ammoniakk.

Ammoniseringen foregår vanligvis ved svakt overtrykk. Vanligvis unngår man imidlertid trykk på mer enn 5 bar. Selvsagt kan man gjennomsuge ammoniakkstrømmene også ved svakt undertrykk gjennom den anvendte ammoniseringsbeholder.

Til etterammonisering tilsettes så meget ammoniakk at prøvene som uttas bak ammonisatoren (10g, oppfylt med destillert vann til 100 ml) har pH-verdier mellom 7,0 og 8,5, fortrinnsvis mellom 7,5 og 8,0.

Ammoniseringen av det tørre, granulerte produkt gjennomføres f.eks. i en avtrekksbunker hvori gjødningsmiddel kontinuerlig inn- og bortføres. I den med gjødningsmiddel fylte bunker foregår ammoniakktilsetningen noe over utløpet. Ammoniakk tap oppstår ved ovennevnte arbeidsmåte ikke, da

det innbragte ammoniakk helt opptas av det tørre granulerte material.

Ammoniakkopptaket er større enn i de vanligvis kjente tilfeller hvor f.eks. en ammoniakktilsetning foregår i en granuleringstrommel før en tørkning, da ved tørkningen av et slikt høyammonisert produkt en del av innført ammoniakk unnviket, og dermed foregår ikke mer hindringen ifølge oppfinnelsen av spaltning ved lavtemperaturforbrenning. Etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved etterammonisering av det ferdige produkt etter tørkning, opptrådte ikke mer ammoniakktap.

Det etterammoniserte produkt oppvarmes under ammoniakktilsetningen og avkjøles hensiktsmessig deretter før konfeksjonering med antibakningsmidler resp. avkjøles en gang til under 30°C, før en eventuell mellomlagring.

Selvsagt kan det for ammonisering også anvendes andre egnede apparater i stedet for avtrekkbunkere, f.eks. granuleringssnekker, granuleringstromler, svevekjølere eller fluidiseringsapparater.

De i tabellen oppstilte resultater av noen prøver av 15/15/15-gjødningsmiddel forklarer virkningen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5

Resultater av lavtemperaturforbrenningsprøve ved 15+15+15 med og uten etterammonisering

A) Prøve med lavtemperaturforbrenning uten etterammonisering

Eksempel nr.	Ammoniumsulfat-tilsetning	P ₂ O ₅ -vannoppløslig 1% av samlet P ₂ O ₅	Gjødningsmidlets temp. før tenning °C	Brennstrekning cm	Brennhastighet cm/h
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) Prøve med lavtemperaturforbrenning med etterammonisering

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

En etterammonisering av normalt fremstilte full-gjødningsmidler fører riktignok til en nedsettelse av spaltningshastigheten, men hindrer ikke selve spaltingen (prøve nr. 5 og 6 i forhold til prøve 1 og 2).

De etter DE-AS 2.111.356 fremstilte produkter er ikke underkastet spalting ved lavtemperaturforbrenning ved værelsestemperatur (prøve 3), ved foroppvarming til 60°C (prøve 4) er de derimot ikke mere sikre.

Forbehandles disse prøver imidlertid før denne prøve med NH_3 , er de bestandige mot spalting ved lavtemperaturforbrenning såvel ved værelsestemperatur (prøve 7) som etter foroppvarming til 60°C (prøve 8).

15

20

25

30

35

146808

8

P a t e n t k r a v .

1. ----- Fremgangsmåte til fremstilling av ammoniumnitrat-,
5 klorid- og kalsiumfosfatholdige NPK-gjødningsmidler som er
bestandige mot spaltning ved lavtemperaturforbrenning også
ved forhøyede temperaturer, og hvortil man for å hindre den
ved værelsestemperatur opptredende spaltning ved lavtempera-
turforbrenning setter ammoniumsulfat i mengder på 3-25
10 vekt-% og har bibeholdt det ønskede næringsstoffinnhold
ved at man har øket mengden av mono- resp. diammoniumfosfat-
 P_2O_5 til 30-70% av den samlede P_2O_5 , k a r a k t e r i -
s e r t v e d at man etterbehandler det granulerte, tør-
kede og klasserte produkt med ammoniakk, fortrinnsvis med
15 ammoniakk-gass.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at man avkjøler gjødningsmidlet før etter-
ammoniseringen.

20

25

30

35