



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 251

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 05 C 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 C/ 2425 894

(22) 18.08.82

(44) 06.06.84

(71) siehe (72)

(72) NEUMANN, RAINER; BRANDNER, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; VIEROTH, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.;  
LANGBEIN, CHRISTEL, DD;  
LIEDLOFF, BERND; RICHTER, HERFRIED, DR. DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES LAGERSTABILEN, MAGNESIUMHALTIGEN  
HARNSTOFF-DÜNGEMITTELS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines magnesiumhaltigen Harnstoffdüngemittels mit Magnesiumoxid als Magnesiumkomponente. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches und sicheres Verfahren zur Herstellung eines Harnstoff-Magnesium-Düngemittels zu entwickeln, wobei ein bei der Lagerung nicht verhärtendes, freifließbar bleibendes Harnstoff-Magnesium-Düngemittel mit beliebig einstellbaren Magnesiumanteilen erhalten werden soll. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung von mit Magnesiumoxid unter Zementbildung reagierenden Magnesiumsalzen, vor allem Magnesiumchlorid, die Gegenwart von 0,1 bis 1,0 Massen-%  $P_2O_5$ , vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Massen-%  $P_2O_5$  in Form von sekundären und/oder tertiären Magnesiumorthophosphaten in der Hüllschicht genügen, um dauerhaft eine Verhärtung des Produktes bei der Lagerung zu vermeiden.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

210 251

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 05 C 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 C/ 2425 854

(22) 18.08.82

(44) 06.06.84

(71) siehe (72)

(72) NEUMANN, RAINER; BRANDNER, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; VIEROTH, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.;  
LANGBEIN, CHRISTEL, DD;  
LIEDLOFF, BERND; RICHTER, HERFRIED, DR. DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES LAGERSTABILEN, MAGNESIUMHALTIGEN  
HARNSTOFF-DÜNGEMITTELS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines magnesiumhaltigen Harnstoffdüngemittels mit Magnesiumoxid als Magnesiumkomponente. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches und sicheres Verfahren zur Herstellung eines Harnstoff-Magnesium-Düngemittels zu entwickeln, wobei ein bei der Lagerung nicht verhärtendes, freifließbar bleibendes Harnstoff-Magnesium-Düngemittel mit beliebig einstellbaren Magnesiumanteilen erhalten werden soll. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung von mit Magnesiumoxid unter Zementbildung reagierenden Magnesiumsalzen, vor allem Magnesiumchlorid, die Gegenwart von 0,1 bis 1,0 Massen-%  $P_2O_5$ , vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Massen-%  $P_2O_5$  in Form von sekundären und/oder tertiären Magnesiumorthophosphaten in der Hüllschicht genügen, um dauerhaft eine Verhärtung des Produktes bei der Lagerung zu vermeiden.

Zur PS Nr. 210.251.

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, magnesiumhaltigen Harnstoff-Düngemittels

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen magnesiumhaltigen Harnstoff-Düngemittels, bei dem als Magnesiumkomponente vorwiegend Magnesiumoxid verwendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Patentschrift CH 364 277 wird ein Verfahren zur Herstellung eines biuretarmen magnesiumhaltigen Harnstoffs beschrieben, bei dem zur Harnstofflösung im Syntheseprozess bis zu 9 % Magnesiumsulfat bezogen auf Harnstoff zugesetzt werden.

Durch diesen Zusatz soll bei den anschließend hergestellten Düngemittelprills der Wassergehalt unter 1 % liegen und ein Produkt mit verbesserten Lagereigenschaften im Vergleich zu einem nach der gleichen Methode hergestellten reinen Harnstoff erhalten werden.

Zusätze zum Harnstoff von 0,5 - 4 % Calcium- oder Magnesiumsalzen in Form der Nitrate oder Chloride bewirken nach der OE-PS 199 208 im Endprodukt durch einen Gehalt an Doppelsalzen aus Harnstoff und den Metallsalzen eine leichtere Trocknung und bessere Lagerstabilität des Produktes.

- In modernen großtechnischen Harnstoffproduktionsanlagen

lassen sich biuretarme Harnstoffprills mit sehr geringen Wassergehalten auch ohne diese Zusätze herstellen und man verzichtet deshalb darauf, um den Harnstoff in reiner Form zu erhalten und hält so alle Möglichkeiten einer nachträglichen Veredelung für die unterschiedlichsten Anwendungen offen.

Das Verfahren nach DE-PS 2 053 575 schlägt eine Behandlung mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgO}$  im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 5 : 1 enthaltenden Gemischen bei 50 bis 130 °C, insbesondere bei 120 bis 130 °C, vor.

Bei der Reaktion sollen sich unter Wasserabspaltung Mg-Carbamide bilden. Nachteilig ist die dafür erforderliche Behandlung in zwei Anlagen bei Temperaturen, die einerseits einen erhöhten Biuretanteil verursachen aber andererseits notwendig sind, um eine Bildung von  $\text{Mg(OH)}_2$  zu vermeiden. Weiterhin muß frisch erzeugter halbgebrannter Dolomit oder dolomitischer Kalkstein Anwendung finden, um eine Hydratisierung des enthaltenden  $\text{MgO}$  bei der Lagerung zu vermeiden.

Die bisher bekannten Verfahren gestatten nicht, bei einmaligem Beschichtungsvorgang des Düngemittels eine entsprechend der Bodennährstoffversorgung der N-Düngung adäquate Menge an Mg zu applizieren.

Nach einem anderen Verfahren gemäß DD-PS 145 015 wird Harnstoff nacheinander mit Magnesiumsalzen, die mit Magnesiumoxid unter Bildung von Magnesiacement reagieren, in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-% Magnesium, bezogen auf Harnstoff, und Magnesiumoxid behandelt, bis das Verhältnis des oxidisch zum salzförmig gebundenen Magnesiums 5 bis 50 : 1, vorzugsweise 10 bis 30 : 1 beträgt. Technisch wird ausschließlich mit Magnesiumchloridlösungen gearbeitet, da bei Anwendung anderer wasserlöslicher Magnesiumsalze die Erhärtung in Form einer Zementbildung unbefriedigend verläuft.

Die Menge der aufzubringenden Magnesiumsalzlösung ist abhängig von der Oberfläche des Harnstoffs und damit

seiner jeweiligen Korngröße und Struktur und der geforderten Menge des zu applizierenden Magnesiumoxids, schließlich von der Art, insbesondere von der Schüttdichte und Struktur des verwendeten Magnesiumoxids. Insgesamt ist auch bei Mengen von 80 Gew.-Teilen 80 %iges Magnesiumoxid auf 1000 Gew.-Teile Harnstoff, entsprechend einem garantierten Mindestgehalt von 2,5 % Magnesium im Endprodukt, eine solche Wassermenge erforderlich, die nicht voll im Magnesiaement fest gebunden werden kann, sondern frei verbleibt und z.T. vom Magnesiumoxid in einem sehr langsam ablaufenden Prozeß allmählich in Form des Magnesiumhydroxids gebunden wird, wenn das freie Wasser nach der Magnesiumoxidapplikation nicht durch Wärmebehandlung weitestgehend entfernt wird. Eine solche weitestgehende Entfernung hat jedoch zur Folge, daß der Prozeß der Magnesiaementbildung offensichtlich gestört wird, d.h. das Magnesiumoxid wird nicht ausreichend in der Hüllschicht des Harnstoffs gebunden, indem das zur Zementbildung erforderliche Wasser vorzeitig entfernt wurde und das Magnesiumoxid verbleibt weitgehend ungebunden in Staubform, so daß bei einer dem Prozeß nachfolgenden Absiebung das Normalkorn einen zu geringen Magnesiumgehalt aufweist. Verläuft der Trocknungsprozeß dagegen ungenügend, so führt dies später zu einer erheblichen Verhärtung des Produktes bei der Lagerung. Ein verhärtetes und mechanisch wieder zerkleinertes Produkt verbackt bei nachfolgender Lagerung zwar nicht mehr, jedoch ist es im verfügbaren Zeitraum des Herstellungsvorganges nicht möglich, den allmählich verlaufenden Bindungsprozeß des frei verbleibenden Wassers zeitmäßig zu beherrschen.

Auf den Prozeß der technischen Fabrikation des Harnstoff-Magnesium-Düngers nehmen eine Reihe weiterer Faktoren, wie die Veränderung des Kornspektrums des eingesetzten Harnstoffs, die Veränderung des Hydratationsgrades des

verwendeten Magnesiumoxids und die unterschiedlichen Temperaturen der Komponenten einen erschwerenden Einfluß.

Es gelingt so technisch kaum, den Vorteil einer einmaligen Applikation von Magnesiumoxid in düngungsbedarfsgerechter Menge mit der Erhaltung der Freifließbarkeit und Strukturstabilität bei Lagerung zu nutzen. Darüber hinaus besitzt das Verfahren den Nachteil eines hohen Energieaufwandes, der durch den Trocknungsprozeß entsteht.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein einfaches, zuverlässiges und energetisch günstigeres Verfahren zur Herstellung eines in freifließbarem Zustand lagerstabil bleibenden Harnstoff-Magnesium-Düngemittels zu erhalten.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Harnstoff in einem einzigen technologisch zuverlässig beherrschbarem Verfahrensgang mit Magnesiumoxid in düngungsbedarfsgerechter Menge bei geringstmöglichem Energieaufwand so zu umhüllen, daß das erhaltene Harnstoff-Magnesium-Düngemittel bei Lagerung freifließbar bleibt.

Ein wesentlicher Teil der Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zu entwickeln, um den für die Verbindung zwischen dem Harnstoffkorn und der Hüllschicht intermediär erforderlichen Feuchtigkeitsanteil prozeßzeitbegrenzt unter Garantie der Freifließbarkeit bei der Lagerung wirksam zu binden.

Es wurde nun gefunden, daß man ein lagerstabiles magnesiumhaltiges Harnstoffdüngemittel herstellen kann, bei dem auf gekörnten Harnstoff oberflächlich Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid und/oder andere in analoger Weise mit Magnesiumoxid reagierende wasserlösliche Magnesiumsalze bis zum angestrebten N : Mg- Verhältnis in Ver-

bindung mit 0,1 - 1,0 Massen-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Massen-%,  $P_2O_5$  in Form des sekundären und/oder tertiären Magnesiumorthophosphates aufgebracht werden. Erfindungsgemäß ist es möglich, pulverförmiges sekundäres und/oder tertiäres Magnesiumorthophosphat einzusetzen und durch Mischen gleichmäßig zu verteilen. Vorteilhafter ist es aber, Magnesiumchlorid und die zur Bildung der Magnesiumorthophosphate erforderliche Menge  $P_2O_5$  in Form von Harnstoffphosphat und/oder Phosphorsäure mittels einer mit Harnstoff angereicherten möglichst konzentrierten wässrigen Lösung in einem diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischaggregat auf den Harnstoffprills aufzubringen und danach in den gleichen oder einer nachfolgenden Mischeinrichtung eine Puderung mit Magnesiumoxid vorzunehmen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer festen Masse, dem sogenannten Magnesiaazement, und zur raschen Bildung von sekundären und/oder tertiären Magnesiumorthophosphat.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den entscheidenden Vorteil, daß bereits bei Anwesenheit von  $\geq 0,1$  Massen-%  $P_2O_5$  in Form von wasserunlöslichen Magnesiumorthophosphaten im Fertigprodukt deutliche Verbesserungen der Lager- und Transporteigenschaften zu verzeichnen sind. Dieser relativ geringe  $P_2O_5$ -Anteil reicht überraschenderweise aus, um dem Effekt einer bei der Lagerung entstehenden Verbackung wirksam zu begegnen, ohne dabei näher zu bestimmen, ob dies erreicht wird, indem der Hydratisierungsprozeß des Magnesiumoxids beschleunigt wird, eine aktivierende Wirkung auf den Zementierungsprozeß ausgelöst wird oder eine andere Wirkung zur Verhinderung der späteren Bildung von Kristallbrücken eintritt oder ob weitere oder mehrere Ursachen gleichzeitig wirksam werden.

Überschüssiges  $MgO$  wird fest in die Hüllschicht eingebunden, so daß mühelos in einem Beschichtungsgang mehr als 5 %  $Mg$  im Produkt gebunden werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren garantiert auch dann ein absolut lagerstabilen, nicht zur Verbackung neigendes Produkt, wenn Harnstoff mit unterschiedlichen Kornspektren und Wassergehalten oder durch die Lagerung bereits teilweise hydratisiertes MgO eingesetzt wird.

Das Verfahren gestattet es, technisch mit einfachen Mitteln den Vorteil der einmaligen Applikation von MgO in bedarfsgerechter Menge mit der Erhaltung der Freifließbarkeit und Strukturstabilität des Erzeugnisses in ausgezeichneter Weise zu verbinden. Durch die bei der Reaktion ablaufende zusätzliche Wärmeentwicklung ist es möglich, den Trocknungsprozeß zu erleichtern und zu verkürzen und damit den dafür erforderlichen Energieaufwand zu verringern.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Harnstoff-Dünger zeichnet sich durch gute Abriebfestigkeit und Beibehaltung der Freifließbarkeit bei Lagerung aus.

#### Beispiel 1

1500 Massen-Teile geprillter Harnstoff mit einem Wassergehalt von 0,14 Massen-% werden in einem kontinuierlichen Verfahren in einem Schneckenmischer mit einer Lösung aus 60,4 Massen-Teilen  $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , 37,8 Massen-Teilen Wasser, 1,1 % Massen-Teilen eines wasserlöslichen Grünfarbstoffes und 0,7 Massen-Teilen eines anionaktiven Netzmittels solange gemischt, bis die Oberfläche des Harnstoffs gleichmäßig benetzt ist, anschließend mit 110 bis 120 Massen-Teilen eines rohen Magnesiumoxids mit einem Gehalt von mindestens 80 % MgO in einer Korngröße von  $> 90 \% < 0,1 \text{ mm}$  gepudert und dann das Ganze in einem Drehrohtrockner mittels Heißluft von 95 bis 110 °C Eingangstemperaturen und 35 bis 45 °C Ausgangstemperaturen getrocknet. Das erhaltene Produkt wird vom Grobanteil  $> 3,15 \text{ mm}$  und Feinanteil  $< 0,5 \text{ mm}$  abgetrennt, das Nennkorn anschließend in ein feuchtigkeitsdichtes Verpackungsmittel verpackt und das verpackte Gut in

242589 4 - 7 -

Stapeln bis zu 1 m Höhe gelagert. Der N-Gehalt des Produktes betrug 43,7 bis 44,2 Massen-%, der Mg-Gehalt 2,4 bis 2,9 Massen-% und der Wasser-Gehalt 0,7 bis 1,2 Massen-%. Nach 4 Monaten Lagerzeit wurden aus unterschiedlichen Stapeln und Höhen 18 Proben entnommen und auf Verhärtung bzw. Rieselfähigkeit untersucht. Es waren 16 Proben verhärtet.

#### Beispiel 2

1500 Massen-Teile geprillter Harnstoff mit einem Wassergehalt von 0,17 Massen-% wurden in der gleichen Anlage wie nach Beispiel 1 mit 40 bis 43 Massen-Teilen einer Lösung die aus 36,2 Massen-Teilen  $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , 23,9 Massen-Teilen Wasser, 14,5 Massen-Teilen Harnstoff, 23,9 Massen-Teilen einer 80 %igen Phosphorsäure, 1,1 Massen-Teilen eines wasserlöslichen Grünfarbstoffes und 0,6 Massen-Teilen eines anionaktiven Netzmittels, gemischt, anschließend mit 110 bis 120 Massen-Teilen eines rohen Magnesiumoxids und einem Gehalt von mindestens 80 % MgO und einer Korngröße von  $> 90 \% < 0,1 \text{ mm}$  gepudert und das Ganze getrocknet bei Luft-Eingangstemperaturen von 70 bis 80 °C und Luft-Ausgangstemperaturen um 35 °C.

Nach Abtrennen der Grob- und Feinanteile erfolgt Verpackung in ein feuchtigkeitsdichtes Verpackungsmittel und Lagerung in Stapeln bis 1,2 m Höhe. Der N-Gehalt des Produktes betrug 43,1 bis 43,4 Massen-%, der Mg-Gehalt 3,0 bis 3,2 Massen-%, der Wasser-Gehalt 0,5 bis 0,6 Massen-% und der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt 0,15 bis 0,23 Massen-%. Nach 6 Monaten Lagerzeit wurden von unterschiedlichen Stapeln und Höhen 18 Proben entnommen und auf Verhärtung bzw. Rieselfähigkeit untersucht. Sämtliche untersuchte Proben waren einwandfrei rieselfähig.

Beispiel 3

1500 Massen-Teile geprillter Harnstoff mit einem Wassergehalt von 0,16 Massen-% werden in der gleichen Anlage wie nach Beispiel 1 mit 40 bis 44 Massen-Teilen einer Lösung, aus 26,6 Massen-Teilen  $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , 26,6 Massen-Teilen Wasser, 10,6 Massen-Teilen Harnstoff, 35 Massen-Teilen einer 80 %igen Phosphorsäure, 0,8 Massen-Teilen eines wasserlöslichen Grünfarbstoffes und 0,3 Massen-Teilen eines anionaktiven Netzmittels gemischt, anschließend mit 120 bis 145 Massen-Teilen eines rohen Magnesiumoxids mit einem Gehalt von mindestens 80 %  $\text{MgO}$  und einer Korngröße von  $> 90 \% < 0,1 \text{ mm}$  gepudert und das Ganze getrocknet bei Luft-Eingangstemperaturen von 60 bis 70 °C und Luft-Ausgangstemperaturen von 30 bis 40 °C. Nach Abtrennung der Grob- und Feianteile erfolgt Verpackung in feuchtigkeitsdichte Verpackungsmittel und Lagerung in Stapeln bis 1,2 m Höhe. Der N-Gehalt betrug 43,1 bis 44,6 Massen-%, der Mg-Gehalt 2,6 bis 3,8 Massen-%, der Wassergehalt 0,5 bis 1,6 Massen-% und der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt um 0,25 Massen-%. Nach 6 Monaten Lagerzeit wurden von unterschiedlichen Höhen und Stapeln 15 Proben entnommen und auf Verhärtung bzw. Rieselfähigkeit untersucht. Sämtliche untersuchte Proben waren einwandfrei rieselfähig.

Beispiel 4

1500 Massen-Teile geprillter Harnstoff mit einem Wassergehalt von 0,16 Massen-% werden in der gleichen Anlage wie nach Beispiel 1 45 bis 50 Massen-Teilen einer Bindemittellösung wie in Beispiel 2 beschrieben, befeuchtet und nach guter Verteilung auf der Oberfläche des Harnstoffs mit 190 bis 200 Massen-Teilen eines mindestens 80 %igen Magnesiumoxids wie in Beispiel 1 beschrieben, gepudert. Nach Trocknung im Drehrohrtrockner bei Luft-Eingangstemperaturen von 60 bis 75 °C und Luft-Aus-

242589 4 - 9 -

gangstemperaturen bis 35 °C erfolgt die Nennkornabtrennung wie in den zuvor genannten Beispielen beschrieben und die Verpackung in feuchtigkeitsdichte Verpackungsmittel. Gelagert wird in Stapeln mit einer Höhe bis 1,2 m. Der N-Gehalt betrug 39,1 bis 40,6 Massen-%, der  $P_2O_5$ -Gehalt um 0,25 Massen-%, der Mg-Gehalt 5 bis 5,3 Massen-% und der Gehalt an Wasser 1,0 bis 1,6 Massen-%. Das Produkt zeigte bei einer Lagerung nach 7 Monaten auch in den Stapeln zuunterst lagernden Proben keinerlei Verhärtungserscheinungen.

242589 4

10

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen magnesiumhaltigen Harnstoffdüngemittels bei dem auf gekörnten Harnstoff oberflächlich Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid und/oder andere in analoger Weise mit Magnesiumoxid reagierende wasserlösliche Magnesiumsalze bis zum angestrebten N : Mg-Verhältnis aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 0,1 - 1,0 Massen-%, vorzugsweise 0,2 - 0,5 Massen-%,  $P_2O_5$  in Form von verdünnter Phosphorsäure, Harnstoffphosphat, sekundären und/oder tertiären Magnesiumorthophosphat eingearbeitet werden.