



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325430**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C05G 1/06 (2006.01)

C05G 1/10 (2006.01)

C05C 1/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20061616	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2006.04.10	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2006.04.10	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2007.10.11		
(45)	Meddelt	2008.04.28		
(73)	Innehaver	Yara International ASA, Postboks 2464 Solli, 0202 OSLO		
(72)	Oppfinner	Torstein Obrestad, Helgja, 3745 ULEFOSS		
		Susanne Gadman Snartland, Osebro Brygge 11, 3915 PORSGRUNN		
(74)	Fullmektig	Onsagers AS, Postboks 6963 St Olavs Plass, 0130 OSLO		

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for produksjon av nitrofosfatprodukter med høyt nitrogeninnhold, og produkter produsert ved denne.		
(56)	Anførte publikasjoner	GB 1,008,042, GB 1,071,773, US 5,378,259		
(57)	Sammendrag			

Fremgangsmåte for å produsere høyt innhold N-NP eller høyt innhold N-NPK gjødningsstoff fortrinnsvis med $N \geq 25$ vekt% og med mindre enn 70 vekt% ammoniumnitrat, fra en smelte inneholdende ammoniumnitrat, ammoniumfosfat, og valgfritt også dikalsiumfosfat og andre komponenter i små mengder. Fast ammoniumsulfat er blandet med en nesten vannfri NP-smelte enten alene eller sammen med kaliumsalt, hvorpå etter smelten er partikulert, fortrinnsvis ved hjelp av prilling. De oppnådde produkter er fritt strømmende, ikke-oksiderende og ikke-detonerbare.

Denne oppfinnelsen gjelder en fremgangsmåte for å produsere fritt tilstrømmende, ikke-oksiderende og ikke-detonerbare nitrofosfatgjødninger (NP) med høyt nitrogeninnhold og/eller høyt nitrogenfosfat innhold med $N \geq 25$ og ammoniumnitrat < 70 vekt%. Mer presist, gjelder oppfinnelsen en fremgangsmåte for å produsere høy N-NP og/eller høy N-NPK gjødninger.

Bakgrunn

En vanlig prosess for produksjon av nitrogen-fosfat (NF) gjødning eller nitrogen-fosfat-kalium (NFK) gjødning er ved nitrofosfatprosessen, hvor bergfosfat er oppløst i overskudd av salpetersyre og hvor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ blir fjernet fra den oppmalte grove fosfatløsningen ved hjelp av kjøling og filtrering. Deretter, ved nøytralisering blir det resterende filtratet, en løsning som hovedsakelig inneholder ammoniumnitrat-ammonium-kalsium fosfat dannet. Ved fordampning av løsningen, blir det dannet en AN-MAP-DCP (ammoniumnitrat - monoammoniumfosfat - dikalsiumfosfat) smelte, som kan tilsettes kaliumklorid/kaliumsulfat salter. Ved å bruke disse initielle komponentene og den beskrevne prosess, kan man fremstille et stort spekter av gjødningsstoffer med ulik sammensetning.

I de senere år er det en økende internasjonal fokus på sikkerhet og trygghets-egenskaper på ulike NPK sammensetninger, slik som eksplosjonsfare, evne til selvoppholdt dekomposisjon og oksideringsstyrke. I lovgivningen under den Internasjonale Maritime Organisasjon (IMO) ("Code of safe practice for solid bulk cargoes" og "Recommendations on the transport of dangerous goods" (Forente Nasjoner)), er NPK med mer enn 70 vekt% ammoniumnitrat klassifisert som oksidasjonsmidler. Slik at hvis en NPK inneholder mer enn 70 % ammoniumnitrat, må NPK produktet testes for detonasjonsevne, og hvis denne testen er negativ, kan bulkfrakt foregå i spesialbygde farkoster og produktet må lagres i henhold til spesielt regelverk. Resultatet er økte kostnader og mindre konkurransedyktige gjødningsprodukter. Det er også en frykt for at gjødningsstoffer med over 70 % ammoniumnitrat kan bli misbrukt som eksplosiver. På grunn av dette er flere markeder skeptiske til å akseptere NPK produkter overhodet hvis de inneholder mer enn 60-65 vekt% ammoniumnitrat.

Hovedkilden til nitrogen brukt i fremstillingen av gjødningsstoffer laget ved hjelp av nitrofosfatprosessen er ammoniumnitrat. Et innhold på 65 vekt% ammoniumnitrat tilsvarer et totalt nitrogeninnhold på 22,7 vekt% i gjødningsstoffsammensetningen. Derav, siden 2-3 vekt% N-enheter også kommer fra MAP/DAP (monoammoniumfosfat/diammoniumfosfat), vil NPK med 65 vekt% ammoniumnitrat normalt ha mindre enn 25 vekt% nitrogen. Derfor, trengs det ekstra nitrogeninnholdende forbindelser når mengden ammoniumnitrat i et NPK gjødningsstoff er begrenset til ≤ 65 vekt% på grunn av sikkerhetsgrunner. I tillegg,

det økte N innholdet bør stamme fra andre N kilder som fortrinnsvis er oppløst i NP løsning før fordampning. Interessante N kilder er nevnt i Tabell 1:

Tabell 1. N kilder

N-kilde	N-innhold vekt%	Smelte punkt °C	Form
Urea	46	132	Prillet/granulert
MAP	12	190	Granulert
DAP	21	d 155	Granulert
KNO ₃	13,8	325	Prillet Krystallinsk
Ammonium Sulfate	21	d 235	Krystallinsk

5 d = dekomponerer

Fordelene og ulempene med forbindelsene nevnt i Tabell 1 er som følger:

Urea

10 Urea er den billigste tilgjengelige N-kilde, og en ide kunne være å løse urea i NP løsningen for å lage en NP-urea smelte og deretter omgjøre dette til fast form i et prilletårn.

15 Uheldigvis er urea og ammoniumnitrat ikke kompatible da disse to komponentene danner en kjemisk sammensetning som har et kritisk vanninnhold på ca 17-18 vekt%. Dette gjør at produktet i fast form gradvis vil gå over til flytende form i løpet av kort tid under lagring.

MAP/DAP

20 MAP og DAP er tilgjengelig i markedet både som krystallinske og granulerte produkter. Prisen på disse produktene (vannløslig P-kilde), gjør at disse ikke er interessante som N-kilde i en nitrofosfatprosess som produserer sitrat- og vannløselig P.

KNO₃

Kaliumnitrat, KNO₃ er normalt et dyrt spesialgjødningsstoff men inneholder både K- og en N-kilde, og saltet kunne være av noe interesse i nitrofosfatprosessen.

- 5 Utbygging av ammoniumnitrat med kalium nitrat vil imidlertid ikke løse sikkerhetsproblemet fordi som IMO reglene sier: KNO₃ skal behandles som ammoniumnitrat hvis ekvivalente mengder av ammonium er tilstede. Siden nitrofosfat NPK inneholder MAP/DAP, vil KNO₃ være ekvivalent klassifisert som ammoniumnitrat.

Ammonium sulfat

- 10 Ammoniumsulfat er tilgjengelig i markedet først og fremst som et krystallinsk materiale. Materialet er relativt billig og det er både en N- og S-kilde. Siden S er agronomisk verdifull, ville det være av stor interesse å bruke ammoniumsulfat for å lage høy kvalitets NPK eller NP med N ≥ 25 vekt%.

- 15 Denne oppfinnelsen er derfor rettet mot å finne en fremgangsmåte for å bruke ammoniumsulfat i prosessen for å lage høykvalitets NPK eller NP med N ≥ 25 vekt%.

Teknikkens stand

- GB 1,377,875 beskriver en fremgangsmåte for å behandle et multikomponent-gjødningsstoff tilbøyelig for en eksoterm dekomponering og omfatter
20 ammoniumnitrat, dikalsiumfosfat og et klorid. Fremgangsmåten omfatter å tilsette fra 3 til 25 vekt% ammoniumsulfat og mono-/diammoniumfosfat og fremskaffer et forhold av vannløselig fosfat i forhold til det totale fosfatinholdet fra 30 til 70 vekt%. I henhold til GB 1,377,875, er omtrent 5 vekt% ammoniumfosfat nødvendig for å unngå dekomponering i et 13/13/21 gjødningsstoff, og omtrent 10 vekt%
25 ammoniumfosfat i et 15/15/15 gjødningsstoff. Gjødningsstoffet beskrevet her er et lavnitrogenklasse gjødningsstoff produsert ved granulering.

- GB 1 008 042 beskriver produksjon av NPK-gjødsler fra en AN- og ammonium-fosfatsmelte (monoammoniumfosfat MAP og diammoniumfosfat DAP) som har en sammensetning som gjør smelten flytende mellom 140 og 180 °C, og som tilsettes
30 kaliumsalter for dannelsen av NPK-gjødsler. Alle NPK-grader omtalt i dokumentet har nitrogeninnhold under 25 vekt%.

- GB 1 071 773 omtaler en prosess for å danne NP-gjødsler fra en AN og MAP-smelte med et bestemt masseforhold og vanninnhold som tillater granulering. Det eneste eksemplet som omtaler masseforholdene viser et 15-15-25 NPK-gjødsel.
35 Det er derfor et behov for sikker NP og NPK gjødningsstoffer som inneholder over 25 % N. Fordelaktig bør også NP og NPK gjødningsstoffer utvise en lav evne til klumpdannelse og inneha høy partikkelstyrke som muliggjøre lagring uten sedimentering eller støvdannelse.

Målsetning for oppfinnelsen

Hovedmålsetningen med denne oppfinnelsen er å fremskaffe en fremgangsmåte passende for bruk i prillenitrofosfatprosessen for å produsere NPK'er eller NP'er med fortrinnsvis ≥ 25 vekt% nitrogen og et totalt ammoniumnitrat innhold ≤ 70 vekt%, og som verken har oksiderende egenskaper eller viser evne til å detonere under offisielle IMO tester.

Videre er det en målsetning å fremskaffe NPK/NP-produkter som har gode fysiske kvaliteter for bulkfrakt verden rundt, det vil si NPK- eller NP-produkter bør ha en tilstrekkelig lav klumpningstendens og partikkelstyrke for å motstå trykk på 1 kg/cm^2 i tre måneder ved en temperatur på $30\text{--}35^\circ\text{C}$ uten å sedimentere eller å danne støv.

Disse og andre målsetninger med oppfinnelsen kan oppnås ved trekkene angitt i beskrivelsen av oppfinnelsen og/eller patentkravene.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Oppfinnerne har oppdaget at ved å bruke ammoniumsulfat som et additiv, eventuelt i tillegg til ett eller flere kaliumklorid-/kaliumsulfatsalter, til en AN-MAP (ammoniumnitrat - monoammoniumfosfat) smelte kort før partikkeldannelsen, er det mulig å fremskaffe høyt N-NP eller høyt N-NPK gjødningsstoff fortrinnsvis med $\text{N} \geq 25$ vekt% med mindre enn 70 vekt% AN, og som innehar fysiske kvaliteter som muliggjør sikker bulktransport verden rundt. Løsningen kan også være sammensatt av DAP-DCP (diammoniumfosfat - dikalsiumfosfat), og tilleggskomponenter i små kvanta.

Derfor omhandler oppfinnelsen en fremgangsmåte for å produsere høyt N-NP eller høyt N-NPK gjødningsstoff fortrinnsvis med $\text{N} \geq 25$ vekt% med mindre enn 70 vekt% AN, fra en blanding som omfatter ammoniumnitrat, ammoniumfosfat, valgbart også DAP, DCP eller små kvanta av andre komponenter. Fast AS blandes inn i en nesten vannfri NP-løsning enten alene eller sammen med et kaliumsalt etter at smelten er partikulert fortrinnsvis ved hjelp av prilling. Vanninnholdet av smelten holdes under 2 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 1 vekt%. Smelten har $\text{N/P} > 2,1$ (lik $\text{N/P}_2\text{O}_5 > 0,9$) og $\text{Ca/P} < 1$, fortrinnsvis 0,3-0,7. Kaliumsaltet er KCl eller K_2SO_4 eller en blanding av disse.

AS er satt til som krystallinsk eller knust, med en partikkel størrelse på d50 innen område på 0,10- 0,90 mm, fortrinnsvis 0,40 –0,60 mm. I tillegg 0,1 to 10 vekt% reaktiver, fortrinnsvis 0,2 – 1 vekt%, og til sist MgO , CaO eller andre sterke vannbindende middel er satt til smelten. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er fortrinnsvis 0,2-3,0 mm. Den totale mengden salt blandet inn smelten bør være mindre enn 52 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 45 vekt%.

Et høyt N-NPK/NP fritt strømmende, prillet produkt er oppnådd hvor nitrogen-innholdet er mellom 25-29 vekt% med et $\text{NO}_3\text{-N}$ innhold $< 12,2$ vekt%, fortrinnsvis $< 11,4$ vekt%, og vannløselig P er ≥ 45 % og sitratløselig P er ≥ 95 % og totalt innhold av ammoniumsulfat er mindre enn 30 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 22 vekt%. Innholdet av K_2O vil normalt variere mellom 0 og 10 %. Svovelinnholdet vil være definert ved mengden av AS og/eller andre svovelkilder som er brukt (kiseritt, SOP osv).

Prilleprosessen er foretrukket fordi det er en velkjent prosess som gir opphav til faste partikler med lavt vanninnhold. I nitrofosfatprilleprosessen blir en ammoniumnitrat-ammoniumfosfat (NP) løsning konvertert til en blanding som inneholder mindre enn 2 vekt%, fortrinnsvis 1 vekt% vann ved hjelp av fordampning. Kaliumsalt blir satt til smelten, i en mikser ved $135\text{-}170$ °C før prilling i en roterende bøtte. Med riktig NP-komposisjon er det mulig å sette til opptil ca 50 vekt% fast materiale (resirkulert materiale og salt) før prilling. For videre beskrivelse av prilleprosessen, refereres det til "Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry", Vol. A19, pp.447-452, 1991.

Verifisering av oppfinnelsen

Oppfinnerne har foretatt en serie eksperimenter for å verifisere effekten av oppfinnelsen. Først ble det prøvd å bytte ammoniumnitrat med ammoniumsulfat før fordampning og prilling.

Eksperiment 1A

En NP-smelte med N/P-forhold 6,1 ble laget fra AN, MAP, DAP, CaHPO_4 og 15-16 vekt% vann. pH ble justert til 5,8 ved å bruke ammoniakk. Smelten ble deretter varmet opp til koking ved ca 130 °C. Refluks ble brukt for å unngå tap av vann. 10, 20 og 30 vekt% finfordelt AS (partikkelstørrelse d_{50} mindre enn 0,2 mm) (basert på tørt materiale i NP løsning) ble tilsatt NP-smelten under røring. NP-AS slurry-/løsningen ble dampet inn under vakuum til et vanninnhold på 0,5 vekt% (0,2 Bar og temp. på 180 °C) for å lage en NP-AS-smelte.

Følgende observasjoner ble gjort: Det var ikke mulig å løse alle krystallene ved de to høyeste AS-nivåene. Viskositeten av NP-AS-smelten ved 170 °C ble funnet å være 70 og 85 cP når den inneholdt 20 og 30 vekt% AS (henholdsvis). Disse verdiene var 30 og 40 % høyere enn viskositeten av blandingen uten AS. NP-AS-smeltesammensetningene kunne fremdeles bli pumpet men fast materiale ble avsatt på veggene, og derfor kunne det bli en stor risiko for avsetninger i fordampnings-systemene i fabrikk med mulig fortetning av rørene.

Eksperiment 1B

Prillet NP 29-06 (et produkt som omfatter 29 vekt% N og 6 vekt% P_2O_5) kan produseres ved hjelp av en nitrofosfatprosessen ved å dampe inn NP-smelte (N/P=

11) til en NP-smelte inneholdende 81 vekt% AN, 5,3 vekt% MAP, 0,6 vekt% DAP, 5,3 vekt% CaHPO_4 og 0,5 vekt% vann og 7,3 vekt% fyllstoff før prilling. For å redusere AN innholdet ned til ≤ 70 , ble følgende test utført:

- 5 En NP-løsning (N/P= 11) inneholdende 68,6 vekt% AN, 5,3 vekt% MAP, 0,6 vekt% DAP, 6,3 vekt% CaHPO_4 , og 20 vekt% vann ble holdt ved 120-125 °C mens det ble tilsatt opptil 16 vekt% fint delt AS under røring (16 vekt% av tørt materiale i en NP smelte). Smelten ble deretter varmet opp til koking for å dampe ut vann i den hensikt å lage en blanding med 0,5 vekt% vann til påfølgende prilling.

- 10 Følgende observasjoner ble gjort. Etter som vanninnholdet ble redusert økte viskositeten og avsetninger ble dannet på veggene i evaporatoren. Viskositeten ved 170 °C og 0,5 vekt% vann var 41cP. Røntgendiffraksjon av avsetningene viste uløst AS.

- 15 Igjen ble det konkludert å være for risikofylt å bruke denne prosedyren i fabrikk-anlegget da store avsetninger på varmerørene og på pipene eventuelt kan blokkere produksjonen. Eksperiment 1A og 1B indikerer at det ikke er mulig å sette til AS til en NP-smelte før fordampning og prilling. Det ble deretter bestemt å teste om man kan sette til krystallinsk ammoniumsulfat til NPK-smelten før prilling, men etter fordampning.

Eksperiment 2A

- 20 I nitrofosfatprillingsprosessen blir $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ blandet i en vannfri NP-smelte i omtrentlig 20 sekunder før prilling. Prillet NPK 20-11-7,5 kan fremstilles ved å prille en smelte inneholdende 53 vekt% AN, 12 vekt% MAP, 0,7 vekt% DAP, 6 vekt% CaHPO_4 og 12 vekt% KCl, sammen med 16 vekt% fyllstoff (ikke reaktiv dolomitt).
- 25 I dette eksperimentet ble en NP-blanding bestående av 65,8 vekt% AN, 21,9 vekt% MAP, 1,3 vekt% DAP, 11 vekt% CaHPO_4 varmet opp til 160 °C og blandet skikkelig i en liten beholder i 20 sekunder med fin delt krystallinsk AS og fyllstoff for å gi en samlet total blanding bestående av 20 vekt% N, 11 vekt% P_2O_5 , 7,5 vekt% K_2O og 7 vekt% S sec. (omtrentlig 30 vekt% AS). Deretter ble blandingen
- 30 introdusert på en kald metallplate hvorpå den umiddelbart ble omgjort til fast stoff. Overraskende nok ble tiden det tok for å gå fra flytende til fast stoff ikke signifikant lengre enn for blandinger av NPK 20-11-7,5 uten AS.

Experiment 2B

- 35 Oppmuntret av resultatene fra eksperiment 2A ble det iverksatt en fabrikktest. En NP-smelte bestående av 86,7 vekt% AN, 9,5 vekt% MAP, 0,6 vekt% DAP og 3,1 vekt% CaHPO_4 , ble varmet opp til 165 °C, grundig blandet i en fabrikkblander med findelt AS (d 50= 0,15mm) og KCl til å gi en total sammensetning av NPK 27-05-05 med 12,5 vekt% AS. Etter 20 sekund med miksing ble smelten prillet. AS ble

tilsatt smelten: 15,8 kg per 100 kg smelte. KCl tilsatt smelten: 10,1 kg per 100 kg av smelten.

Fine, runde partikler ble dannet i prillingstårnet, partiklene ble behandlet med antiklumpemiddel. Partiklene hadde følgende egenskaper:

- 5 – pH (1+9): 4,4 (1+9-gjennomsnitt: 1 del av produktet og 9 deler vann)
- Bulktetthet: 0,97 kg/l
- Knusestyrke: 4,5 kg (partikler med diameter på 2 mm)
- Laboratorieklumpingsindeks: 950-1000 (>1000 er ikke aksepterbart)
- Innhold av vann: 0.50 vekt% (gravimetrisk metode)

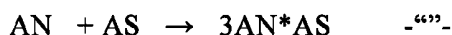
- 10 Analyse av partiklene viste følgende komposisjon: 27 vekt% N, 5 vekt% P₂O₅, 5 vekt% K₂O og 3,0 vekt% S.

Laboratorieklumpingsindeksen er en internt definert test hvor produktet er eksponert for et trykk på 1 kg/cm² under høy luftfuktighet. Indekser over 1000 er ikke aksepterbare.

- 15 For å teste stabiliteten av NPK produktet ble det utført en svellingstest hvor 2 kg av prillet materialet ble lagret i 2 dager ved 60 °C i en lukket plastikkbeholder. Økning i spesifikt volum ville avsløre en tendens for etter-reaksjon, klumpning og desintegrasjon av produktet over tid. Denne svellingstesten viste en økning i spesifikt volum, ΔV på 15 %. En ΔV på 0-3 % tyder på en veldig lav tendens til etter-reaksjoner under lagring, ΔV på 3-7 % tyder på noe risiko for etter-reaksjoner, ΔV på 7-15 % tyder på substansiell risiko for etter-reaksjoner, og ΔV ≥ 15 % tyder på et veldig ustabilt produkt.
- 20

Derfor tydet svellingstesten på etter-reaksjoner i produktet, noe som ble bekreftet med røntgendiffraksjon før og etter svellingstesten. Røntgendiffraksjon viste at

25 følgende reaksjoner fant sted i det prillede materialet:



Disse kjemiske reaksjonene resulterer i volumekspansjon, klumping og desintegrasjon av partiklene, og krystallinsk AS ble observert å ha stor rustdannende effekt på stål.

30

Eksperiment 2B ga følgende observasjon: NPK 27-5-5 kan fremstilles ved å tilsette krystallinsk AS men partiklene er veldig ustabile. Fast, krystallinsk AS ser ut til å ha en rustdannende effekt på stål.

Eksperiment 2C

- Reaktiviteten til AS måtte reduseres i den hensikt å kunne øke stabiliteten av prillet NPK 27-5-5. Det ble bestemt å prøve med AS-krystaller med større partikkelstørrelse. En ny test ble utført på fabrikk med samme smeltesammensetning og samme mengde KCl og AS, men nå hadde AS en $d_{50} = 0,68$ mm.

De følgende observasjoner og test resultater ble gjort. Egenskaper på produktet og resultater fra svellingstesten:

- Ph (1+9) = 4,5
- Bulktetthet: 0,95 kg/l
- 10 – Knusestyrke: 4,0 kg (partikler med diameter 2 mm)
- Laboratorieklumpingsindeks: 750 (bra)
- Innhold av vann: 0,46 vekt%

- Analysen gav samme komposisjon som i eksperiment 2B, og svellingstesten gav en $\Delta V = 8$ %. Derfor, ved å øke partikkel størrelsen av AS, ga både klumpings-
- 15 – tendensen og svellingsevnen bedre verdier men fremdeles er svellingstendensen høy, og røntgendiffraksjon kunne fremdeles detektere reaksjonsproduktene nevnt i 2B.

Eksperiment 2D

- I den hensikt å oppnå lavere reaktivitet i det kjemiske system, ble det bestemt å
- 20 – redusere vanninnholdet til det ferdige produktet. Lavere vanninnhold kan oppnås ved å redusere vanninnholdet av NP-smelten før prilling, eller ved å tilsette vannbindende middel. En ny fabrikktest ble derfor utført hvorpå KCl, AS og aktiv MgO ble tilsatt til NP-smelten i en mikser. Testen ble utført akkurat som beskrevet i eksperiment 2B, men nå med å bruke AS med $d_{50}=0,5$ og tilsats av 0,6 vekt% aktivt
- 25 – findelt MgO-pulver.

Følgende observasjoner og test resultater ble gjort. Egenskaper av produktet og resultater fra svellingstesten:

- Ph(1+9): 5,0
- Bulktetthet: 0,95 kg/l
- 30 – Knusestyrke: 4,5 kg (partikler med diameter 2 mm)
- Laboratorieklumpingsindeks: 550 (bra)
- Innhold av vann: 0,45 vekt%

Analysene ga den samme sammensetning som i eksperiment 2B, og svellingstesten ga $\Delta V = 1,5 \%$.

Evne til langvarig selvdekomponering:

Sekketester ble utført i henhold til IMO prosedyrene.

- 5 I den hensikt å klassifisere NPK som grad C (ikke i stand til langvarig selvdekomponering), må AN-innholdet være under 70 % og produktet må vise 'negativ utføring' i en åpen traueste definert av IMO. I denne trauesten blir NPK varmet opp med flamme inntil dekomponeringen starter. Når de varme kildene blir fjernet, kan dekomponeringen enten fortsette ('positiv utføring') eller stoppe
- 10 ('negativ utføring').

- Produktet produsert ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet her dekomponerte ikke verken i åpne eller lukkede trauester. Derav, ved tilsats av MgO og relativt grov AS til en NP-smelte i en mikser før prilling, ble en høykvalitets NPK 27-5-5 produsert. Denne høye N-NPK-smelten har et totalt innhold av AN=68,6 vekt% og vil derfor
- 15 ikke bli klassifisert som oksiderende i henhold til IMO-reglene. I tillegg, tilsats av MgO til AS-salt reduserer sterkt den korroderende effekten av AS på stål.

Eksperiment 2E

- En NP-løsning bestående av 87,3 vekt% AN, 0,6 vekt% DAP, 8 vekt% MAP og 4 vekt% CaHPO_4 ble ved 180 °C mikset skikkelig med 12,3 kg KCl, 15,8 vekt% AS
- 20 og 0,7 kg MgO per 100 kg av smelten. Blandingstid var ca 20 sekunder før prilling.

Følgende observasjoner og testresultater ble gjort. Egenskaper av produktet og resultater fra svellingstesten:

- Ph(1+9): 5,1
- Bulktetthet: 0,94 kg/l
- 25 – Knusingstest: 4,3 kg
- Laboratorieklumpingsindeks: 600 (god)
- Innhold av vann: 0,44 vekt%

Analysene ga følgende komposisjon: 27 vekt% N, 5,7 vekt% P_2O_5 , 6 vekt% K_2O and 3 vekt% S. Svellingstesten resulterte i en $\Delta V = 0.8 \%$.

- 30 Derav, ved å mikse AS med $d_{50}=0.5$ mm og 0,5-0,6 vekt% MgO inn i den gitte NP-smelten ved 180 °C før prilling, ble det produsert et NPK 27-6-6 med 67,4 vekt% AN. Dette betyr at produktet ikke vil bli klassifisert som oksiderende i henhold til IMO. I tillegg, har produktet en utmerket fysisk kvalitet som bevist med en standard sekkestest.

I tillegg til klumpningstesten i laboratoriet, er det også en standard sekketest som er blitt utført på alle høy N-NPK'ene samt de ulike klassene, hvorav alle resulterte i indekser fra 1 til 3 (se forklaring nedenfor).

Standard sekketest er rapportert med følgende indekser: Fritt strømmende materiale, indeks 1; svakt sintret materiale, indeks 2; moderat klumpet materiale som løsner ved å bevege posen opp og ned, indeks 3; og sterkt klumpet materiale, ikke aksepterbart, indeks 4. Standard sekketest blir utført som følger: tette sekker (25 kg, fire sekker) av ferdig gjødningsstoff blir lagret i en stabel sammen med en sekk av gjødningsstoff, ikke dekt av et ytre lag, og utsatt for et trykk på 1 kg/cm^2 i tre måneder. I testene utført på høyt N-NPK har temperaturen fluktuert mellom 15 og 25 °C. Etter tre måneder ble sekkene evaluert for grad av klumpning og hver sekk får en klumpningsindeks.

Evne til langvarig selvdekomponering:

Trautester ble utført i henhold til IMO prosedyrene. Produktet i dette eksperimentet var negativt i IMO trautester, både i åpen og lukkede trau. Produktet ble også testet i en detonerings test definert av IMO, med negativt resultat.

Eksperiment 2F

En NP-smelte ved 180 °C, bestående av 87,4 vekt% AN, 7,2 vekt% MAP, 0,4 vekt% DAP og 4,9 vekt% CaHPO_4 ble mikset grundig i 20 sekunder med krystallinsk KCl, AS og MgO i fabrikkblanderen. Mengden salt brukt var 22,5 kg KCl, 20,2 kg AS ($d_{50}=0,50$) og 0,7 kg MgO per 100 kg NP-smelte.

Smelten ble prillet med en slurrytemperatur mellom 145 –155 °C.

Følgende observasjoner og testresultater ble gjort. Egenskaper til produktet:

- Bulktetthet: 0,96 kg/l
- Knusestyrke: 4,0 kg
- Laboratorieklumpingsindeks: 650 (god)
- Innhold av vann: 0,40 vekt%

Analysen ga følgende sammensetning: 25 vekt% N, 5 vekt% P_2O_5 , 9,8 vekt% K_2O , og 3,4 vekt% S. Svellingstesten ga $\Delta V = 0.2\%$. Testen for evne til langvarig selvdekomponering var negativ både i åpen og lukket trautest. Detoneringstesten var også negativ. Produktet detonerte ikke under IMOs detoneringstester.

Derav, ved å mikse krystallinsk KCl, AS og MgO pulver inn i en spesifikk NP-smelte ble en høy kvalitets NPK 25-5-10 produsert. Graderingen har 60,7 vekt% AN, og vil derav ikke klassifiseres som oksiderende.

Experiment 2G

Samme prosedyre som i eksperimentene 2B –2F, men nå ble NP-smelten mikset med krystallinsk AS, og MgO for å gi NP28-7 + 5S.

5 Analysene ga følgende sammensetning: 27,6 vekt% N, 2,6 vekt% tot P, 4,6 vekt% S (60,6 vekt% AN, 19 vekt% AS, 1 vekt% MgO)

De fysiske egenskapene er fremdeles veldig gode.

10 Eksemplene gitt beskriver en prosedyre for å bruke nitrofosfatprilleprosessen til å lage NPK med høyt nivå N (≥ 25 vekt%) og med utmerkede fysiske egenskaper uten å overskride 70 vekt% AN innhold som av IMO er satt for å være grensen for NPK oksidasjonsmidler. Ved å bruke denne prosedyren kan N-NPKs (≥ 25 vekt%) høyt på N lages uten å overskride 65 vekt%.

Videre har det blitt bevist at de oppnådde formuleringene ikke er i stand til langvarig selvdekomponering i følge de offisielle traustestene (åpent og lukket trau).

15

20

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å produsere ikke-oksiderende høy N-NP eller høy N-NPK gjødningsstoff med $N \geq 25$ vekt%, hvor
 - en smelte/slurry er dannet og består av ammoniumnitrat og monoammoniumfosfat,
 - 5 karakterisert ved at**
 - smelten/slurrien er laget nesten vannfri slik at den inneholder mindre enn 2 vekt% vann, og som like før partikkeldannelsen av smelten
 - i tilfelle produksjon av høy N-NP gjødningsstoff;
 - 10 er tilsatt en tilstrekkelig mengde fast ammoniumsulfat for å oppnå en sammensetning av smelten slik at $N \geq 25$ vekt% og ammoniumnitrat er < 70 vekt%, eller**
 - i tilfellet for produksjon av høy N-NPK gjødningsstoff distribusjon;
 - 15 er tilsatt en tilstrekkelig mengde av fast ammonium sulfat og minst et fast kaliumsalt for å oppnå en sammensetning av smelten slik at $N \geq 25$ vekt% og ammoniumnitrat < 70 vekt%, og**
 - deretter er smelten partikulert til å danne faste partikler med høyt N-NP eller høy N-NPK gjødningsstoff.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
 - 20 karakterisert ved at**
 - vanninnholdet av smelten før tilsats av ammoniumsulfat, eller ammoniumsulfat og kaliumsaltet er mindre enn 1 vekt%, og
 - det faste ammoniumsulfatet har en partikkelstørrelse med d_{50} i området 0,10-0,90 mm.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2,
 - 25 karakterisert ved at**
 - smelten/slurrien også består av diammoniumfosfat, dikalsium, og mindre kvanta av andre komponenter før tilsats av ammoniumsulfat eller ammoniumsulfat og minst ett kaliumsalt.
4. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2
 - 30 karakterisert ved at**
 - smelten har $N/P_2O_5 > 0,9$, og
 - $Ca/P < 1$, fortrinnsvis 0,3-0,7.
5. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2
 - 35 karakterisert ved at**
 - kalium saltet er KCl, K_2SO_4 , eller en blanding av disse.

6. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2
karakterisert ved at
 ammoniumsulfatpartikler har en partikkelstørrelse på d50 i området 0,40-0,60 mm.
- 5 7. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2
karakterisert ved at
 det er også tilsatt fra 0,1 til 10 vekt% av et vannbindende middel i smelten like før partikulering.
- 10 8. Fremgangsmåte i henhold til krav 6,
karakterisert ved at
 vannbindingsmiddelet er 0,2 – 1 vekt% findelt MgO og/eller CaO.
9. Fremgangsmåte i henhold til krav 7,
karakterisert ved at
 gjennomsnitt partikkelstørrelse av MgO-partiklene er 0,2-3,0 mm.
- 15 10. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2,
karakterisert ved at
 den totale mengde salt mikset in i smelten er mindre enn 52 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 45 vekt%.
- 20 11. Fremgangsmåte i henhold til ethvert av de foran nevnte krav,
karakterisert ved at
 smelten er partikulert ved hjelp av prilling.
- 25 12. Fritt tilstrømmende prillet høy N-NPK eller høy N-NP granuler av gjødningsstoff i henhold til et av krav 1 til 11,
karakterisert ved at
 - nitrogeninnholdet er mellom 25-29 vekt% med et NO₃-N innhold mindre enn 12,2 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 11,4 vekt%,
 - vannløselig P er ≥ 45 % og sitratløselig P er ≥ 95 %, og
 - totalt innhold av ammoniumsulfat er mindre enn 30 vekt%, fortrinnsvis mindre en 22 vekt%.
- 30 13. Gjødningsstoff i henhold til krav 12,
karakterisert ved at
 - innholdet av K₂O er innen området 0-10 vekt%.
- 35 14. Gjødningsstoff i henhold til krav 12 eller 13,
karakterisert ved at
 - innholdet av S er bestemt av mengden AS, kiseritt, gypsum og/eller SOP i produktet.