

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145055 B

- (21) Ansøgning nr. 1226/76 (51) Int.Cl.³ C 05 G 3/00
(22) Indleveringsdag 19. mar. 1976
(24) Løbedag 19. mar. 1976
(41) Alm. tilgængelig 22. sep. 1976
(44) Fremlagt 16. aug. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 21. mar. 1975, 2512386, DE

(71) Ansøger VEBA-CHEMIE AG, 466 Gelsenkirchen-Buer, DE.

(72) Opfinder Hans Heumann, DE: Heinrich Hahn, DE: Walter Hilt, DE:
Heinz Liebing, DE: Manfred Schweppe, DE.
(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.
-

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
gødningsmidler med forsinket næ-
ringsstofafgivelse.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af gødningsmidler med forsinket næringsstofafgivelse ved omhylning af gødningsmiddelgranulat-korn, hvis bestanddele overvejende er vandopløselige, med et vandopløseligt materiale.

Fra de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 1.767.998 og 1.792.626 kendes der sådanne fremgangsmåder, hvor der som vandopløseligt materiale anvendes svovl, der påføres i smeltet tilstand. Ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.767.998 påføres der før svovlet, til forbedring af omhylningsvirkningen, et mellemlag eller underpudring af indifferent finpulveriseret materiale. Ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.792.626 anvendes der til omhylningen et særligt forbehandlet svovl, som efter 2-4 dages tempering ved

D
J
J
J
J
T
I
S

200°C eventuelt tilsættes 1-5% kolloidt graphit.

De granulater, som man må gå ud fra, har sædvanligvis en forholdsvis stor specifik overflade, da der under afkølingen optræder såkaldte størkningsfænomener, ved hvilke der fremkaldes revner og fordybninger i partiklernes overflade, således at den specifikke overflade af sådanne granulater er større end ved kugleformede partikler.

Ved de sædvanlige tekniske granulater er forbruget af omhylningsmateriale som følge af disse fænomener væsentlig større, end det måtte forventes for de nævnte idealbetingelser.

Det har nu vist sig, at man kan opnå en væsentlig besparelse af omhylningsmateriale, når man først underkaster de som udgangsmateriale tjenende gødningsmiddelgranulater en særlig opbygningsgranulering og derefter behandler de således opnåede produkter med et vandopløseligt materiale på overtræksdannende måde.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man først underkaster de som udgangsmateriale tjenende gødningsmiddelgranulater en opbygningsgranulering med højkoncentrerede opløsninger eller smelter af vandopløselige gødningssalte, fortrinsvis af urinstof, i granuleringstromler eller på granuleringstallerkener eller - fortrinsvis - i fluidiseringslagsapparater og derefter behandler de således opnåede produkter med et vandopløseligt materiale som f.eks. smeltet svovl og eventuelt derpå med voksarter eller med vandopløselige plast med belægningsdannende egenskaber.

Fremgangsmåden ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.792.626 kræver ret omstændelige arbejdsoperationer som følge af anvendelsen af særligt forbehandlet svovl. I forhold hertil kræves der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kun enkle arbejdsoperationer, der kan gennemføres på kort tid. Foruden arbejdsforenklingen opnås der således ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen en væsentlig forkortelse af bearbejdningstiden.

Det ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.767.998 krævede mellemlag er i hvert fald en foranstaltning, der medfører udgifter. Derimod anvendes der ved opbygningsgranuleringen ifølge den foreliggende opfindelse opløsninger eller smelter af gødningsmidler, hvis næringsstofindhold også tages i betragtning i det fremstillede produkts slutpris.

Herudover udviser fremgangsmåden ifølge opfindelsen følgende fordele i forhold til det hidtidige teknikkens stade.

1. Til opnåelse af en ønsket forsinkelsesgrad kommer man ud

af det med mindre omhylningsmateriale end ved de hidtidige fremgangsmåder.

2. Et mindre forbrug af omhylningsmateriale betyder mindre udgiftsbyrde til ballaststoffer.
3. Som følge af det mindre forbrug af omhylningsmateriale er det muligt at fremstille gødningsmidler med højere næringsstofindhold, dvs. med forøget gødningsvirkning.
4. Kornstørrelsesfordelingsspektret forskydes som følge af den som forbehandling benyttede opbygningsgranulering mod grovere korn, dvs. til et område, hvori en særlig regelmæssig fordeling af gødningsmidlet med gødningsudstrømningsapparater på marken begunstiges.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opvarmer man først granulatet til temperaturer, ved hvilke der ved de anvendte blandinger indstiller sig optimale eftergranuleringsbetingelser, og fører derpå granulatet til opbygningsgranulatorer, og tillæder samtidig højkoncentrerede opløsninger eller smelter af gødningsmiddelsalte, såsom urinstof, ammoniumphosphater, ammoniumsulfat, kalisaltes eller blandinger af disse forbindelser med hinanden ved temperaturer, ved hvilke disse medier udviser et godt flydeforhold, og granulerer dem sammen og, eventuelt efter én eller flere tørringer, underkaster det således opnåede granulat omhyllning med det vandopløselige materiale.

I betragtning til sådanne operationer kommer granulater af de mest forskellige gødningsmidler bestående af én eller flere, overvejende vandopløselige komponenter, f.eks. urinstof, ammoniumsulfat, NP-, NK-, PK- eller NPK-gødningsmidler.

Disse gødningsmidler kan være dannet ved de sædvanlige fremgangsmåder, f.eks. ved krystallisation, granulering, knusning eller ved presse- eller drageringsfremgangsmåder, ved dyseforstøvning eller - fortrinsvis - ved prilling.

Før den ifølge opfindelsen benyttede opbygningsgranulering opvarmes disse granulater til temperaturer, som man også ellers anvender ved granulering af disse stoffer. Den optimale granuleringstemperatur varierer for de forskellige gødningsmiddeltyper. Den er afhængig af den til enhver tid foreliggende eller indstillede fugtighed af granuleringsmaterialet og af de deri foreliggende komponenter. Fastlæggelsen af den optimale granuleringstemperatur eller af forvarmningstemperaturen for granulatet er ikke genstand for opfindelsen.

Det forvarmede granulat besprøjtes derefter i opbygningsgranulatorer med de ovennævnte varme opløsninger eller smelter. Ved denne

arbejds måde opnås en ru kornoverflade, som kommer meget tæt på kugleoverfladen.

Som opbygningsgranulatorer kan man anvende de sædvanlige apparater. Særlig gunstigt kan opbygningsgranuleringen foretages i fluidiseringslagsapparater. Den særlige fordel ved disse fluidiseringslagsapparater består i, at man ikke blot kan anvende disse apparater til granulering, men også - alt efter fremgangsmåden - til tørring eller til efterfølgende omhylning. Herved kan man arbejde enten chargevis med periodisk tidsmæssig vekslen mellem de tre behandlingsoperationer eller kontinuerligt, idet man transporterer det til behandling foreliggende stof efter hinanden gennem områder til udførelse af de pågældende behandlingsoperationer.

Som gødningsopløsning eller -smelte, der skal påsprøjtes, vil man fortrinsvis anvende en sådan, der stemmer overens med bestanddelen eller bestanddelene i hovedgødningen eller kommer denne nærmest muligt. Til opnåelse af visse effekter er det dog selvsagt også muligt at anvende andre gødningsmiddelopløsninger. Eventuelt er det også muligt på denne måde at sætte sporgødningstilsætninger til de til opbygningsgranuleringen anvendte gødningsmiddelopløsninger eller -smelter.

Mængdeforholdet mellem den gødningsopløsning, der skal påsprøjtes, og det oprindelige granulat retter sig efter udgangsgranulatets kornstørrelse og den ønskede kornstørrelse for det færdige produkt (jvf. diskussionen af resultaterne af eksempel 1 og 2 på side 7 og 8.

Ved denne behandlingsmåde opnås en opbygningsgranulering, hvorved revnerne og størkningsfordybningerne udfyldes. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås således en formindskelse af granulaternes specifikke overflade og en forbedring af bindings- og vedhæftningsevnen for omhylningsstoffer, således at det er muligt at begrænse de til optimal omhylning nødvendige mængder. Desuden kan man undgå en underpudring med meget findelte stoffer før påføringen af omhyllingen. Derved formindskes fremstillingsomkostningerne for den omhyllede gødning, både ved at spare dette fremgangsmådetrin, og ved at man sparer det ellers nødvendige underpudringsmiddel.

Ved tilstrækkeligt langt ophold i granuleringszonen vil også enkeltkornenes kornstørrelse udlignes. Ved den ifølge opfindelsen anvendte opbygningsgranulering dannes der således, hvad der må anses som en yderligere fordel, en kornsamling med snævert begrænset kornstørrelsesområde.

I betragtning som indifferent materiale til omhylning af de på denne måde forbehandlede granulater kommer kun sådanne vandopløselige midler, som - til enhver tid anvendt i tilstrækkelig mængde - virker belægningsdannende. En effektiv belægning på partiklernes overflade foreligger kun, når frigivelsen af de indeslattede næringsstoffer forsinkes på passende måde.

Som mål for forsinkelsen tages fortrinsvis resultatet af N-udvaskningsprøven, dvs. andelen af under standardiserede betingelser (jvf. side 6) i opløsning gående nitrogen beregnet på totalt foreliggende nitrogen. Alt efter den ønskede gødningsmiddeltype tilstræber man en udvaskningsandel på 70-1%, fortrinsvis på 30-3%. Udvasningshastigheden falder med stigende mængder af omhylningsmiddel. Holder man mængden af omhylningsmiddel konstant, falder udvasningshastigheden med voksende, gennemsnitlig korndiameter, eller med aftagende specifik overflade af partiklerne. Den er afhængig af arten af og påføringsmåden for omhylningsmidlet og endvidere - som opfindelsen dokumenterer - af forbehandlingen af granulatet.

De optimale mængder af omhylningsmiddel for en ønsket udvasningshastighed for en gødning kan ved fastlæggelse af de øvrige arbejdsbetingelser let fastlægges på enkel måde af enhver fagmand ved hjælp af kun få forsøgscharger (jvf. også forsøg 1 og 2).

I betragtning som midler, der giver effektive belægninger på et gødningsmiddelskorn, kommer vandopløselige plast og/eller voksarter, f.eks. polyvinylchlorid-vinylidenchlorid-dispersjoner, voksagtige polyethylenere med eller uden tilsætninger eller copolymerer af ethylen med $C_3 - C_8$ - α -olefiner samt - fortrinsvis - smeltet svovl, eventuelt under tilsætning af voks.

Med pulverformige stoffer, som f.eks. med svovlblomme, kan man som bekendt ikke opnå nogen belægninger med tilstrækkelig forsinkelse af næringsstofafgivelsen.

De ved opbygningsgranulering opnåede, eventuelt eftertørrede forprodukter udviser allerede forbedrede lageregenskaber med hensyn til sammenbagingstilbøjelighed og kornstyrke.

Uventet gode er imidlertid lageregenskaberne for de omhyllede produkter.

Fordelene ved den omhandlede fremgangsmåde fremgår af de nedenfor beskrevne forsøg.

Eksempel 1

I handelen gående, til 80-90°C opvarmede urinstof-prills besprøjtes i et fluidiseringslagsapparat med en 90%'s vandig urinstofsmelte af 115-120°C i vægtforholdet 1:1 (regnet vandfri) ved hjælp af 150-160°C varmt dysesprøjtningsluft.

Prøver af de således opbyggede prills, samt prøver af almindeligt i handelen gående prills omhylles i fluidiseringslaget hver med 25% og 30% smeltet svovl af ca. 150°C - procenttallene er i disse tilfælde beregnet på slutproduktet - og underkastes en N-udvaskningsprøve.

I dette øjemed overhældes 20 g af den omhyllede gødning med 100 ml vand. I 20 timer holdes vandet i bevægelse ved stuetemperatur. Ud fra resultaterne af en nitrogenbestemmelse i en delmængde af opløsningen beregnes da andelen af det i opløsning gåede plantenæringsstof.

Eksempel 2

Under bibeholdelse af de øvrige betingelser gentages forsøg 1, idet der dog herved benyttes et (på vandfri basis beregnet) vægtforhold på 1:3 mellem urinstof-prills og urinstofsmelte, og de opbygningsgranulerede produkter forsynes med svovlbelægninger på 20, 25 og 30 vægtdele for henholdsvis 80, 75 og 70 vægtdele opbygningsgranulat.

Forsøgsresultaterne ved de to forsøg er anført i nedenstående tabel.

Tabel

Forsøgsresultater fra eksempel 1 og 2.

Eksempel	1 + 2	1	2
Vægtdele urinstofsmelte pr. vægt del urinstof-prills.	0	1	3
<u>Kornstørrelsesfordeling i %</u>			
< 1,0 mm	0,1	-	-
1,0 - 1,6 mm	27,8	1,8	-
1,6 - 2,0 mm	66,9	50,5	1,7
2,0 - 2,5 mm	5,0	46,1	23,2
2,5 - 3,15 mm	0,2	1,6	70,7
> 3,15 mm	-	-	4,4
<u>N-udvaskningsprøve i H₂O</u>			
% af totalt N, opløst inden for 20 timer, efter omhyllning med			
20% svovl	81-84	-	17-24
25% svovl	67-80	30	10-14
30% svovl	52-59	17	5- 7
(beregnet på slutproduktet)			

Ud fra forsøgsresultaterne kan der sluttes følgende:

- Som følge af opbygningsgranuleringen forskydes kornspektrets tyngdepunkt mod grovere korn. Således findes mere end 93% af granulatet ved opbygningsgranuleringen pr. vægt del urinstof-prills
 - ved 0 vægtdele urinstofsmelte i kornstørrelsesområdet 1,0-2,0 mm
 - ved 1 vægt del urinstofsmelte i kornstørrelsesområdet 1,6-2,5 mm
 - ved 3 vægtdele urinstofsmelte i kornstørrelsesområdet 2,0-3,15 mm.
- Med stigende mængde opbygningssmelte falder udvaskningshastigheden ved konstant forbrug af omhyllningsmidler
 - f.eks. opnås ved 25% svovl og 0 vægtdele smelte pr. vægt del prills ca. 73,5% udvaskning,
 - ved 25% svovl og 1 vægt del smelte pr. vægt del prills ca. 30% udvaskning,
 - ved 25% svovl og 3 vægtdele smelte pr. vægt del prills ca. 12% udvaskning.

Et analogt forhold kan iagttages mellem tyngdepunktet for kornstørrelsesområdet af de pågældende aggregater og udvaskningshastigheden ved konstant svovlindhold.
- Ved sammenligning af forsøgsrække 2 med forsøgsrække 1 findes tilnærmelsesvis, at det til indstilling af en udvaskningshastighed på

ca. 17%

ved et 1:1 prill-smelte-vægtforhold er nødvendigt med 30% smeltet svovl til omhylningen, medens det ved et 1:3 prill-smelte-vægtforhold kun er nødvendigt med ca. 20% smeltet svovl.

Ved passende valg af forbehandlingen kan man således spare betydelige mængder svovl.

Som følge af besparelsen af svovl i gødningsmiddelblandingen bliver det imidlertid også muligt at forhøje totalsummen af hovednæringsstoffer i det produkt, der skal fremstilles.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til fremstilling af gødnings-

midler med forsinket næringsstofafgivelse ved omhylning af gødningsmiddelgranulatkorn, hvis bestanddele overvejende er vandopløselige, med et vanduopløseligt materiale, k e n d e t e g n e t ved, at man først underkaster de som udgangsmateriale tjenende gødningsmiddelgranulater en opbygningsgranulering med højkoncetrerede opløsninger eller smelter af vandopløselige gødnings-salte, fortrinsvis af urinstof, i granuleringstromler eller på granuleringstallerkener eller - fortrinsvis - i fluidiserings-lagsapparater og derefter behandler de således opnåede produkter med et vanduopløseligt materiale som f.eks. smeltet svovl og eventuelt derpå med voksarter eller med vanduopløselige plast med belægningsdannende egenskaber.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrifter nr. 1792150, 1792220, 1792626, 1767998
US patent nr. 3501282.