



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **329362**

(13) **B1**

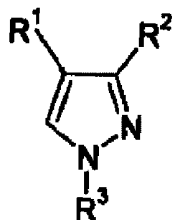
NORGE

(51) Int Cl.
C05G 3/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20026112	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.12.19	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.12.19	(30)	Prioritet	2001.12.24, DE, 10164103
(41)	Alm.tilgj	2003.06.25			
(45)	Meddelt	2010.10.04			
(73)	Innehaver	Compo GmbH & Co KG, Gildenstrasse 38, DE-48157 MÜNSTER, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Bernd Meyer, Erlenweg 17, D-69509 Mörlenbach, DE-, Tyskland Matthias Rädle, Haalbergstrasse 18, D-67273 Weisenheim am Berg, DE-, Tyskland Gerd Bühler, Kardingerstrasse 14, D-67346 Speyer, DE-, Tyskland Johannes G Reuvers, Bahnhofstrasse 50, D-67591 Hohen-Sülzen, DE-, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vikå, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av mineralgjødning			
(56)	Anførte publikasjoner	US 6139596 A, EP 0508191 A1			
(57)	Sammenheng				

Fremstilling av gjødselsmidler på pulver-, prill-, kompaktat- eller granulatform inneholdende nitrifikasjonsinhibitorer som foregår gjennom påføring av en oppløsning eller suspensjon inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor av den generelle formelen



hvor

R¹ betyr et halogenatom eller en C₁₋₄-alkylrest

R² betyr en C₁₋₄-alkylrest

R³ betyr H eller CH₂OH, eller et syreaddisjonssalt derav på mineralgjødselsmiddel-pulver, - prill, -kompaktat eller granulat, hvor oppløsningen eller suspensjonen maksimalt inneholder 20 vekt % av nitrifikasjonsinhibitoren eller syreaddisjonssaltet derav basert på hele oppløsningen eller suspensjonen, og at mineralgjødselsmiddelet ved påføringen av en temperatur i området fra 70 til 130°C og oppløsningen eller suspensjonen påføres i en slik mengde at mineralgjødselsmiddelet oppnår 0,01 til 1,5 vekt % nitrifikasjonsinhibitor eller syreaddisjonssalt derav basert på mineralgjødselsmiddelet før påføringen.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av mineralkunstgjødsel på pulver-, prill-, kompaktat- eller granulatform som inneholder nitrifikasjonsinhibitorer ved påføring av en oppløsning eller suspensjon inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor på mineralkunstgjødsepulver, -prill, -kompaktat eller granulater.

5

Det er kjent at ammoniumholdige nitrogen gjødselsmidler i jorden gjennom bakterier omdannes til nitritt og nitrat. Denne nitrifikasjon foregår forholdsmessig hurtig spesielt i gjennomluftet, nøytral til alkalisk reagerende jord. På grunn av dens store bevegelighet i jorden er nitratnitrogenet spesielt i områder med høye nedbørsmengder stadig truet av utvaskingstap. Det er kjent å tilsette nitrifikasjonsinhibitorer for å gjøre nitrifikasjonen av det ammoniumholdige gjødselsmiddelet langsommere. Disse forbindelser kan allerede i svake konsentrasjoner gjøre virkningen av de i jorden tilstedeværende nitrifiserende bakterier langsommere slik at det i jorden forholdsvis godt heftende ammonium kun langsomt omdannes i det av plantene godt opptakbare, men også lett utvaskbare nitrering. Slike nitrogen gjødselsmidler inneholdende nitrifikasjonsinhibitorer er følgelig kjennetegnet ved en forsinket nitrogenutlevering.

20

En rekke av forbindelser er allerede beskrevet som nitrifikasjonsinhibitorer som dicyandiamid eller pyrazolforbindelser.

25

Det er viktig at nitrifikasjonsinhibitoren er fast forbundet med gjødselsmiddelet. Påføringen av nitrifikasjonsinhibitoren på ferdig granulert gjødselsmiddel har ofte spesielt ved DCD den ulempen at nitrifikasjonsinhibitoren ikke heftes fast til overflaten og ved håndteringen av gjødselsmiddelet fører til plagsom avrivning og støv.

30

I tillegg er mange pyrazolforbindelser lett flyktige. Dette fører til høye tap ved påføringen av nitrifikasjonsinhibitoren spesielt hvis denne foregår i temperaturer på opptil 130°C. Også ved påføringen ved lavere temperaturer eller ved lagring av gjødselsmiddelet utstyrt med nitrifikasjonsinhibitor må man regne med betydelig tap og dermed samtidig en påvirkning av miljøet, når det ikke lykkes å fikse nitrifikasjonsinhibitoren fast på gjødselsmiddeloverflaten. Kun sammenblanding av nitrifikasjonsinhibitorer og gjødselsmiddelet er ikke tilstrekkelig for en fast fiksering.

35

I DE-A-41 28 828 beskrives ammonium- eller ureaholdige gjødselsmidler og fremgangsmåter for deres fremstilling. Gjødselsmidlene belegges vedheftningsfast med et salt av 3-metylpyrazol og en syre. I en sprayanordning eller blandeanordning slik som en blandetrommel blir en mest mulig konsentrert vandig saltoppløsning påført på

gjødselsmiddelet. Etter påføringen og fikseringen av saltet kan ytterligere enda en voks påføres hvorved man oppnår en effektiv inneslutning av nitrifikasjonsinhibitoren også ved lengre lagring under mulig ugunstige betingelser.

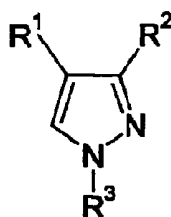
- 5 3-metylpyrazol er ekstremt flyktig, lukter ille og er mutagen. Derfor må gjødselsmiddel inneholdende 3-metylpyrazol ikke utsettes for noen høye temperaturer for å hindre for høye tap. Av denne grunn blir gjødselsmiddelet ved påsprayingen og den etterfølgende tørkingen kun behandlet ved lave temperaturer. På grunn av den hygroskope egenskapen til basisgjødselsmiddelet er det dog ved lave temperaturer ofte ikke mulig å
10 oppnå en tilstrekkelig tørking. Gjennom anvendelsen av konsentrerte oppløsninger i blandetrommelen oppnås en delvis ikke tilstrekkelig homogen belegging. De lave temperaturer tillater kun forseglingen med lavt smeltende voks eller oljer som kan trenge inn i porene i gjødselsmiddelgranulatet og kan da ikke forhindre en sammen-
sintring ("Verbackung").

15

Formålet ved den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av mineralkunstgjødselsmiddel på pulver-, prill-, kompaktat- eller granulat-
form som inneholder nitrifikasjonsinhibitorer gjennom påføring av en oppløsning eller suspensjon inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor på mineralgjødselsmiddel-
20 pulver, -prill, -kompaktat eller -granulat som unngår ulempene ved de kjente fremgangsmåtene. Spesielt skal fremgangsmåten være kostnadsgunstig og muliggjøre en homogen fordeling av nitrifikasjonsinhibitoren på gjødselsmiddeloverflaten uten at det resulterer i en negativ påvirkning av produktkvaliteten og miljøet.

- 25 Dette løses ifølge oppfinnelsen gjennom en fremgangsmåte for fremstilling av mineralgjødselsmidler på pulver-, prill-, kompaktat- eller granulatform som inneholder nitrifikasjonsinhibitorer, gjennom påføring av en oppløsning eller suspensjon inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor av den generelle formel

30



hvor

R¹ betyr et halogenatom eller en C₁₋₄-alkylrest

R² betyr en C₁₋₄-alkylrest

R³ betyr H eller CH₂OH,

- 5 eller et syreaddisjonssalt derav på et mineralgjødselsmiddelpulver, -prill, -kompaktat, -granulat, hvor oppløsningen eller suspensjonen maksimalt inneholder 8 til 15 vekt-% av nitrifikasjonsinhibitoren eller dens syreaddisjonssalt basert på hele oppløsningen eller suspensjonen, og kjennetegnet ved at mineralgjødselsmiddelet ved påføringen har en temperatur i området fra 91 til 120°C og oppløsningen eller suspensjonen påføres i en
10 slik mengde at mineralgjødselsmiddelet oppnår 0,01 til 1,5 vekt-% nitrifikasjonsinhibitor eller syreaddisjonssalt derav basert på mineralgjødselsmiddelet før påføringen.

En homogen fordeling av inhibitoren på gjødselsmiddeloverflaten kan ifølge oppfinnelsen oppnås ved i stedet for konsentrert inhibitoroppløsning å anvende fortynnede
15 oppløsninger. Det på gjødselsmiddelet påførte oppløsningsmiddel, som regel vann, fordampes derved etterfølgende før gjødselen lagres.

De ifølge fremgangsmåtene ifølge oppfinnelsen anvendelige nitrifikasjonsinhibitorer er for så vidt kjent fra DE-A-196 31 764. Som halogenatomer i den ovennevnte formelen
20 anvendes fluor, klor, brom eller jod, fortrinnsvis klor, klor eller brom, spesielt klor.

Spesielt foretrukket er 3,4-dimetylpyrazol, 4-klor-3-metylpyrazol, N-hydroksymetyl-3,4-dimetylpyrazol, N-hydroksymetyl-4-klor-3-metylpyrazol så vel som deres syreaddisjonssalter. Som syrer anvendes spesielt mineralsyrer som saltsyre, svovelsyre eller
25 spesielt fosforsyre. Eksempelvis kan 3,4-dimetylpyrazol anvendes i en konsentrert fosforsyreoppløsning. Det kan dog også påføres nitrater, klorider, sulfater, salter av organiske syrer som for eksempel acetater, oksalater og polysulfonater. Som syre kan også de såkalte NP-syrer anvendes som inneholder fosforsyre og salpetersyre og som dannes ved oppløsning av råfosfater med salpetersyre (Odda-prosess). Til erkjennelse
30 av homogeniteten av den inhiberte gjødselen kan inhibitoroppløsningen også tilsettes et fargestoff. Den foretrukne inhibitorformuleringen består av en oppløsning av 3,4-dimetylpyrazolfosfat i konsentrert fosforsyre (ca. 85%) med en fargestofftilsetning. Damptrykket av 3,4-dimetylfosfat utgjør herved mindre enn 10⁻⁴ mbar. I tillegg er denne inhibitor toksikologisk sett ikke betenkelig.

35

Fortrinnsvis blir pyrazolderivatene beregnet som salt av en syre, anvendt i en konsentrasjon på 8 til 15 vekt-% basert på den totale oppløsningen eller suspensjonen. Det kan

også ifølge oppfinnelsen anvendes blandinger av to eller flere nitrifikasjonsinhibitorer. Spesielt anvendes vandige oppløsninger eller suspensjoner av nitrifikasjonsinhibitorene. Det er fordelaktig at ikke for mye fuktighet forblir på gjødselen for å hindre negativ påvirkning av lagringsegenskapene til gjødselen. Vanninnholdet av gjødselen bør etter

5 påføringen av inhibitoroppløsningen og tørkingen av det varme gjødselsmiddelet fortrinnsvis ikke stige med mer enn 1,0% i den foretrukne utførelsesformen med høyest 0,05 til 0,3%. Det er også tenkelig at gjødselen etter inhibitorpåføringen videre oppvarmes lett og ettertørkes. Dette bør fortrinnsvis foregå ved de tungt flyktige pyrazolderivatene som for eksempel 3,4-dimetylpyrazol.

10

Da mineralgjødselsmiddelet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved påføringen, spesielt påsprayingen av nitrifikasjonsinhibitoroppløsningen eller –suspensjonen har en temperatur fra 91 til 120°C, foretrukket 100 til 120°C, kan på tross av den høye væskemengden en ytterligere oppvarming og ettertørking som regel unngås. Det foretrekkes

15 ifølge oppfinnelsen ved påføringen av nitrifikasjonsinhibitoren på det varme mineralgjødselsmiddelet å behandle dannet avgass for gjenvinning av nitrifikasjonsinhibitor. Dertil kan den ved påføringsprosessen dannede avgass renses i et egnet avgassrensningsanlegg som sykloner og/eller vaskekolonner. Dannet støv og vaskeoppløsning kan videre tilbakeføres i fremgangsmåten. Eksempelvis kan inhibitorutgangsopløsningen

20 fortynnes med vaskevannet og påføres på den etterfølgende inhiberte produksjon.

Konsentrasjonen av nitrifikasjonsinhibitoren i oppløsningen eller suspensjonen og den på mineralgjødselsmiddelet påførte mengden blir avstemt slik at mineralgjødselsmiddelet omfatter 0,01 til 1,5 vekt-%, spesielt foretrukket 0,05 til 0,5 vekt-% nitrifikasjonsinhibitor beregnet som salt. Den i de enkelte tilfeller anvendte mengden kan

25 velges fritt alt etter lagrings- og gjødslingsbetingelser.

Ifølge oppfinnelsen anvendes mineralgjødselsmidler. Disse er gjødselsmidler inneholdende ammonium eller urea. Som gjødselsmidler kan følgelig alle kjente ammonium- eller ureaholdige gjødselsmidler anvendes. Spesielt kan det i denne sammenheng

30 nevnes NPK-gjødsel, det vil si gjødselsmiddel som inneholder nitrogen, fosfor og kalium, kalkammoniumsalpeter, det vil si gjødselsmidler som videre inneholder Ca., ammoniumsulfatsalpeter (generelle formler $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ NH_4NO_3), ammoniumfosfat og ammoniumsulfat. Også urea er anvendelig, de ammoniumholdige gjødselsmidlene

35 foretrekkes dog.

- Disse gjødselsmidler er generelt kjent for fagpersonen innen fagfeltet (se for eksempel Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. utgave, Vol A 10, 3 23 431, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987). Gjødselsmidlene kan også inneholde ytterligere næringsstoffer som for eksempel magnesium eller sporstoffer. Foretrukne ammonium-
- 5 holdige gjødselsmidler er NPK-gjødselsmiddel, kalkammoniumsalpeter, ammonium-sulfatsalpeter, ammoniumsulfat eller ammoniumfosfat. De ifølge oppfinnelsen behandlede mineralgjødselsmidler kan foreligge i form av pulver, granulater, prill eller kompaktater.
- 10 Ifølge oppfinnelsen kan mineralgjødselsmiddelet før, under eller etter påføringen av oppløsningen eller suspensjonen inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor behandles med et antibakemiddel og/eller forseglingsmiddel. Fortrinnsvis blir et anti-
- bakemiddel og/eller forseglingsmiddel med smeltepunkt i området fra 50 til 130°C, fortrinnsvis 87 til 120°C, mer spesielt 94 til 120°C, helt spesielt 100 til 120°C påført i
- 15 smeltet form på mineralgjødselsmiddelet, fortrinnsvis påsprøytet etter påføringen av oppløsningen eller suspensjonen. Egnede antibakemidler og forseglingsmidler er eksempelvis beskrevet i DE-A-19 05 834 eller også DE-A-41 28 828 og DE-A-196 31 764. Egnede midler er eksempelvis naturlige eller syntetiske voks som polyetylen-
- og/eller polypropylenvoks med en midlere molekylvekt på 500 til 10 000 eller også
- 20 uorganiske eller organiske polysyrer. Som organiske polysyrer kan det eksempelvis anvendes isopolysyrer eller heteropolysyrer, spesielt polyfosforsyrer eller polykisel-
- syrer. Som organiske polysyrer kommer slike polymere i betraktning som har flertall av frie karboksylsyregrupper. Herved kan det dreie seg om homo- eller kopolymerer. Som karboksylgruppeholdige henholdsvis karboksylsyregruppeholdige monomerer kommer
- 25 spesielt monoetyleniske umettede mono- eller dikarboksylsyrer med 3 til 6 karbon-
- atomer eller deres tilsvarende anhydrider i betraktning, eksempelvis akrylsyre, metakrylsyre, etylakrylsyre, allyleddiksyre, krotonsyre, vinyleddiksyre, maleinsyre, itakonsyre, mesakonsyre, fumarsyre, citrakonsyre, metylenmalonsyre så vel som deres estere og blandinger derav. Egnede polysyrer er nærmere forklart i DE-A-196 31 764.
- 30 Egnede hylsterpolymerer ("Hüllpolymere") er videre beskrevet i EP-A-0 877 722. Herved kan det ved siden av de deri en opprømsning anførte polymerer spesielt vises til karboksylgruppebærende etylenkopolymerisater, ved hvilke av oksylgruppen også kan foreligge i form av deres salter. Disse karboksylgruppebærende etylenkopolymerer er
- 35 fortrinnsvis oppbygget av 75 til 90 vekt-%, fortrinnsvis 75 til 85 vekt-% etylen og 10 til 25 vekt-%, fortrinnsvis 15 til 25 vekt-% av en α -olefinsk umettet C₃ til C₈-karboksyl-

syre. Som karboksylsyre kommer spesielt akrylsyre, metakrylsyre, krotonsyre, maleinsyre, fumarsyre eller itakonsyre så vel som deres blandinger i betraktning.

Påføringen av inhibitoroppløsningen kan foretas så vel før og/eller etter en mulig
 5 behandling med antibakemiddel. Blir påføringen av inhibitoren foretatt etter antibakebehandlingen, så kan et høyt smeltende antibakemiddel for eksempel i en voks påføres på gjødselen ved høye temperaturer. Etterfølgende bør gjødselen kjøles til de angitte temperaturer. Blir antibakemiddelbehandlingen foretatt etter inhibitorpåføringen, så kan det også anvendes lavt smeltende antibakemidler, for eksempel en aminholdig formuler-
 10 ing for å oppnå en tilstrekkelig homogenfordeling av antibakemidlet på den i det minste delvis avkjølte gjødselsoverflaten. Det er spesielt fordelaktig å behandle gjødselen ved høye temperaturer med et høyt smeltende antibakemiddel og før eller etterfølgende påføre inhibitoroppløsningen og eventuelt deretter foreta en etterbehandling med lavt smeltende antibakemiddel.

15 Til oppnåelse av en optimal forbedring av inhibitoroppløsningen på (granulat)overflaten er det fordelaktig at inhibitoroppløsningen ved påføringen allerede er godt finfordelt. Dette kan oppnås ved at inhibitoroppløsningen påsprayes gjødselsmiddelet (granulat) enten i tilløpet til blandaanordningen for eksempel en blandet trommel eller umiddelbart
 20 etter innføringen i blandaanordningen. Fordelingen av inhibitoren kan meget lett erkjennes rent optisk når man til inhibitoroppløsningen før påføringen tilsetter et fargestoff fortrinnsvis i en slik mengde at det på gjødselsmiddelet foreligger 10 til 1000 g/to.

Gjødselsmidlene foreligger ved beleggingen fortrinnsvis på granulat- eller kompakt-
 25 form. Derved kan påføringen av nitrifikasjonsinhibitoren i en granuleringsprosess foregå umiddelbart etter granuleringen, eksempelvis i tørketrommelen eller ved innløpet til en etterbehandlingstrommel. En tilsvarende granuleringsfremgangsmåte er eksempelvis beskrevet i Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. utgave, Vol A 10, side 378 ff (Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987). Derved kan det sikres at
 30 gjødselsmiddelet etter granuleringen ikke avkjøles kraftig og dermed er en fornyet oppvarming av gjødselsmiddelet før påføringen av nitrifikasjonsinhibitoren ikke nødvendig. Nitrifikasjonsinhibitoren blir derved påsprayet på produktet og produktet blir ettertromlet i 20 sekunder til 20 minutter ved fordeling av nitrifikasjonsinhibitorer.

35 Fortynningen av nitrifikasjonsinhibitoroppløsningen eller -suspensjonen fører til homogen fordeling av inhibitoren på gjødselsmiddeloverflaten før vannet fordampes. Hvis den i det varme gjødselsmiddelet tilstedeværende energien ikke er tilstrekkelig for

langt på vei å fordampe den med inhibitoroppløsningen innførte ytterligere vannmengde kan videre ytterligere varmluft føres over de med nitrifikasjonsoppløsnings- eller -suspensjonsbehandlede granulater. Etter denne tørking kan det stadig varme gjødselsmiddelet i den samme eller en etterfølgende trommel belegges med høyt smeltende antibakemiddel og videre forarbeides som vanlig. De ifølge opptegnelsene oppnådde ammonium- eller ureaholdige gjødselsmidler har glatte og avrivningsfattige overflater. Energiforbruket i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ubetydelig innenfor rammene av gjødselsmiddelprosessen, spesielt når man påfører inhibitoroppløsningen direkte i produksjonsprosessen for allerede oppvarmede produkter.

10

Homogeniteten til produktet kan for eksempel måles rent optisk eller ved hjelp av en "skannermetode" på fordelingen av fargestoffet på granulatoverflaten. Ved skannermetoden blir det på en konvensjonell skanner påført et mono-lag av det inhiberte og med fargemiddel utstyrte gjødselsmiddel og ved hjelp av et billedanalyseprogram bestemmes fargetonevinkelen til hver enkelt partikkel. Gjennom statistisk vurdering viser standardavviket av fargetonevinkelen i forhold til middelveiden for fargetonevinkelen fordelingen av inhibitoren. Den på denne måte målte spredning av middel-fargetoneren (SMH) er dess mindre jo mindre tallet er.

Den påførte inhibitormengden kan analyseres på hvert enkelt gjødselsmiddelkorn ved en HPLC-metode. Dette tillater den eksakte bestemmelsen av den på de individuelle gjødselsmiddelkorn påførte inhibitormengden. Formålet med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er på hvert korn å oppnå den samme konsentrasjon hvilket dog i praksis knapt er mulig. Jo mindre standardavvikelsen er basert på middelveiden av konsentrasjonen, jo bedre er den jevne fordelingen på gjødselsmiddelet.

25

Oppfinnelsen blir nærmere forklart ved hjelp av de etterfølgende eksemplene.

Eksempler

30

Som eksempler ble tre forskjellige gjødselsmidler belagt på tre forskjellige steder i den tekniske prosessen med nitrifikasjonsinhibitorer (3,4-dimetylpyrazolfosfat, 3,4-DMPP).

Forsøk A (charge A, sammenligning):

I en diskontinuerlig drevet dreietrommel med en målestokk på 10 t- ble kald ammoniumsulfatsalpeter (ASS)-gjødselsmiddel tilført 0,19% 3,4-DMPP i form av en grønnfarget, fosforsyreholdig 3,4-DMPP-oppløsning med 3,4-DMPP-innhold på ca..

35

34%. Tilsetningen av 3,4-DMPP-oppløsningen foregikk under drift av dreietrommelen. Etter en etterbehandlingstid på ca. 5 minutter ble trommelen tømt og produktet analysert.

5 **Forsøk B (charge B, ifølge oppfinnelsen):**

I tilløpet til en kontinuerlig drevet dreietrommel med en diameter på ca. 3 m og en lengde på ca. 16 m ble det på varm ASS oppvarmet til ca. 100-110°C anbrakt i en farget fosforsyreholdig 3,4-DMPP-oppløsning med et 3,4-DMPP-innhold på ca. 13%. 3,4-DMPP-innholdet i den ferdige gjødselen utgjorde også 0,19%.

10

Forsøk C (charge C, sammenligning):

I dette forsøk ble det samme apparaturet så vel som den samme inhibitoroppløsningen som i forsøk A anvendt. Imidlertid foregikk påføringen på NP-gjødsel med sammensetningen 25-10-0. Inhibitormengden på den belagte gjødselen var 0,18%.

15

Forsøk D (charge D, sammenligning):

I en laboratoriedreietallerken ("Labordrehteller") ble 0,18% 3,4-DMPP i form av en DMPP/polysulfonsyre-blanding med et 3,4-DMPP-innhold på ca. 21% anbrakt på kald NPK-gjødsel med formelen 20-10-10 og ettertromlet i 5 minutter.

20

Inhibitorfordeling

Det ble for hver "charge" analysert et antall av gjødselsmiddelkorn for innhold av nitrifikasjonsinhibitor ved HPLC-metoden. Herved ble middelverdien (M), standardavviket (STAB) og forholdet av standardavviket til middelverdien (STAB/M) målt.

25 Resultatene er sammenfattende i den etterfølgende tabell 1.

Tabell 1: 3,4-DMPP-innhold i vekt % av gjødselsmiddelet

	A	B	C	D
1	0,005	0,218	0,0201	0,024
5 2	0,014	0,218	0,024	0,025
3	0,017	0,230	0,0263	0,027
4	0,017	0,231	0,0503	0,028
5	0,116	0,257	0,0616	0,033
6	0,141	0,279	0,0627	0,036
10 7	0,144	0,320	0,0793	0,037
8	0,164	0,341	0,0815	0,042
9	0,17	0,357	0,0835	0,078
10	0,172	0,523	0,0851	0,078
11	0,174		0,1193	0,088
15 12	0,178		0,125	0,108
13	0,19		0,1534	0,138
14	0,195		0,1648	0,203
15	0,209		0,2572	0,218
16	0,22		0,2807	
20 17	0,273		0,2881	
18	0,31		0,3071	
19	0,369		0,311	
20	0,398		0,3723	
21	0,426			
25 22	0,688			
M	0,209	0,298	0,148	0,078
STAB	0,159	0,0947	0,113	0,064
STAB/M	0,762	0,318	0,761	0,821

- 30 Av resultatene fremgår det at forholdet av standardavviket til middelverdien for sammenligningsbelegningene er mer enn dobbelt så stor sammenlignet med gjødselsmiddelkornene belagt ifølge oppfinnelsen (charge B). Dermed er inhibitorfordelingen på gjødselsmiddelet ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vesentlig mer jevn enn ifølge sammenligningsfremgangsmåtene. Dette viser fordelene ved
- 35 fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Bakeverdi

Det er videre ifølge litteraturen kjent en høyere sammenbakingstendens for gjødselsmiddel med høyere vanninnhold. Dette rammer også gjødselsmiddelet belagt etter vanlige fremgangsmåter, som for eksempel er behandlet med vandige oppløsninger eller suspensjoner av 3,4-dimetylpyrazolfosfat, dicyandiamid eller 3-butylpyrazolfosfat. Alle disse påføringsformene forårsaker etter behandlingen en øket bakeverdi i forhold til gjødselsmiddelet før behandlingen. Således har ikke inhiberte gjødselsmidler av ASS-typen (ammoniumsulfatsalpeter) normalt en bakeverdi omkring 20 N til 50 N alt etter produksjons-”charge” og lagringsbetingelser. Ved produkter som er inhibert med de tidligere påføringsfremgangsmåtene er bakeverdien gjennomgående økt med ca. 40 N i forhold til verdien før påføringen av inhiberingsoppløsningen. Blir påføringen imidlertid gjennomført ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, så medfører det ingen målbar økning av bakeverdien. Det kan da produseres ladninger med bakeverdier på 9 N. Dette betyr at dette kvalitetstrekk i forhold til tilstanden før behandlingen enda kan forbedres.

Målingen av disse bakeverdier foregår herved over en definert trykkbelastning over definert tid og etterfølgende måling av den nødvendige kraft for å slå av det sammenpressede gjødselsmiddelet. Målingen er realitetsnær fordi i røys etter produksjonen av gjødselsmiddelet eller ved lagring inntil levering av gjødselsmiddelet utøves et statisk trykk av røysen på gjødselsmiddelet som er størst for det gjødselsmiddelet som ligger nærmest bakken. Typiske høyder for disse røysen ligger mellom 5 og 15 m. Ved undersøkelsene ifølge oppfinnelsen ble denne trykkbelastningen simulert slik som den opptrer i en røys på 15 m bolkhøyde. Denne trykkbelastning ble utøvd på en gjødselsmiddelprøve med sirkelformet grunnflate med en diameter på 6 cm og en høyde på 5 cm. Ved pakningen av gjødselsmiddelet oppstår et sammenpresset produkt som ikke mer faller fra hverandre men som til oppdeling krever en nedslagskraft. Denne kraft er i det foregående angitt i N.

Avrivning

Avrevet materiale gjenfinner man ofte på bunnen av gjødselsmidler inhibert etter de tidligere fremgangsmåtene og pakket i sekker av plastikkfolie, spesielt etter flere ganger med omlastning. Avrivningen er påfallende ubehagelig og tydelig synlig spesielt ved gjennomiktig emballasje. Etter visuell ”bonitur”- en vanlig bedømmelse av kvalitetsstørrelsen ved gjødselsmidler – blir tradisjonelt stabilisert ASS som regel betegnet med ”middels til sterk avrivningstruet”. De ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilte produkter viser ved bedømming en tydelig forbedring. Produktet ble bedømt

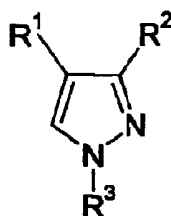
som ”liten avrivningsrisiko”. Målingen av avrivningen foregår herved i en apparatur som er tilnærmet de naturlige tekniske transportfremgangsmåtene. Herved blir gjødselsmiddelet brakt til å rulle i en trommel og etter denne behandling blir avrivningen bestemt gjennom en siktnings under 0,5 mm og målt gravimetrisk. I en
5 innretning til bestemmelse av denne avrivningen er en trommel med en diameter på 30 cm i hvilken det fylles 100 g gjødselsmiddel. Avrivningstiden ligger eksempelvis ved 60 min. Etter denne fremgangsmåten ble de ovenfor beskrevne resultatene oppnådd.

Sammenfattende kan man fastslå at mineralgjødselsmidler fremstilt ifølge fremgangs-
10 måten ifølge oppfinnelsen har en jevn fordeling av nitrifikasjonsinhibitoren og i tillegg en liten tendens til sammenbaking og viser liten tendens til avrivning. Dermed er den i høy grad overlegen i forhold til etter kjente fremgangsmåter fremstilte belagte mineralgjødselsmidler.

P a t e n t k r a v

1.

- 5 Fremgangsmåte for fremstilling av mineralgjødselsmidler på pulver-, prill-, kompaktat- eller granulatform som inneholder nitrifikasjonsinhibitorer, gjennom påføring av en oppløsning eller suspensjon inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor av den generelle formel



hvor

- 10 R^1 betyr et halogenatom eller en C_{1-4} -alkylrest
 R^2 betyr en C_{1-4} -alkylrest
 R^3 betyr H eller CH_2OH ,

- eller et syreaddisjonssalt derav på et mineralgjødselsmiddelpulver, -prill, -kompaktat,
 15 -granulat, hvor oppløsningen eller suspensjonen maksimalt inneholder 8 til 15 vekt-% av nitrifikasjonsinhibitoren eller dens syreaddisjonssalt basert på hele oppløsningen eller suspensjonen, og
 k a r a k t e r i s e r t v e d at mineralgjødselsmiddelet ved påføringen har en temperatur i området fra 91 til 120°C og oppløsningen eller
 20 suspensjonen påføres i en slik mengde at mineralgjødselsmiddelet oppnår 0,01 til 1,5 vekt-% nitrifikasjonsinhibitor eller syreaddisjonssalt derav basert på mineralgjødselsmiddelet før påføringen.

2.

- 25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppløsningen eller suspensjonen i tillegg inneholder et fargestoff.

3.

- 30 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at mineralgjødselsmiddelet før, under og/eller etter påføringen av oppløsningen eller suspensjonen inneholdende minst en nitrifikasjonsinhibitor behandles med et antibakemiddel og/eller forseglingsmiddel.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det på mineralgjødselsmiddelet etter påføringen av oppløsningen eller suspensjonen anbringes et antibakemiddel og/eller forseglingsmiddel på smeltet form med et smeltepunkt i området fra 50 til 130°C.

5.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at påføringen er en påspraying.

6.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at avgass dannet ved påføringen av nitrifikasjonsinhibitorer behandles for gjenvinning av nitrifikasjonsinhibitor.

7.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at nitrifikasjonsinhibitoren er 3,4-dimetylpyrazol eller et fosforsyreaddisjons-salt derav.

8.

Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen til mineralgjødselsmiddelet ved påføringen er i området fra 100 til 120°C.